S. GLASSTONE

PODSTAWY ELEKTROCHEMII

WARSZAWA 1956
PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

Tytuł oryginału
S. GLASSTONE
AN INTRODUCTION TO ELECTROCHEMISTRY
NEW YORK
1951

*

Tłumaczył
Tadeusz Żak

Redaktor
Wacława Palczewska

Podręcznik zatwierdzony decyzją Ministerstwa Szkolnictwa Wyższego z dn. 16. VI. 1956 r., Nr ZU-III-9b-11/56, do użytku w szkołach wyższych

ERRATA

Str.	Wiersz		Jest	Powinno być
	od góry	od dołu		
44	12		c	c
51		16	P^1	P^2
77		13	$\Omega^{-1}cm^{-2}$	$\Omega^{-1}cm^2$
159		12	,n	c, n
169	5		$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_{+}^{\nu_+} \cdot {}^{\nu_-}_{-}\right)^{\frac{1}{\nu}}$	$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_{+}^{\nu_+} \cdot \gamma_{-}^{\nu_-}\right)^{\frac{1}{\nu}}$
172	15		$\varkappa$	$\varkappa_{\lambda}$
218	12		$Ag_q(NH_3)$	$Ag_q(NH_3)_r^+$
272		5	$\sum \ln a_i^{\nu_1}$	$\sum \ln a_i^{\nu_i}$
274		8	$+ \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_X^x \cdot b_Y^y}{a_A^a \cdot a_B^b}$	$+ \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_X^x \cdot a_Y^y}{a_A^a \cdot a_B^b}$
294	11		$\pm 0{,}009$	$\pm 0{,}000$
312		4	$4{,}03 \cdot 10^{-}$	$4{,}03 \cdot 10^{-4}$
316		3	$\ln \frac{a_X^x \cdot b_Y^y}{a_A^a \cdot a_B^b}$	$\ln \frac{a_X^x \cdot a_Y^y}{a_A^a \cdot a_B^b}$
425	3		HIn_1^-	HIn_1
499		7	RH_+	RH_2^+
559		15	$e^{-\alpha F\psi/RT}$	$e^{-\alpha F\psi_1 RT}$
560		6	istotnie zależy	istotnie nie zależy

S. Glasstone, *Podstawy elektrochemii*

SPIS RZECZY

OD WYDAWNICTWA

W książce niniejszej zamieszczono część przypisów opracowanych przez redakcję wydania rosyjskiego oraz rozdział pióra B. Kabanowa, traktujący o podwójnej warstwie elektrycznej (tłumaczenie książki Glasstone'a w języku rosyjskim z 1951 roku).

Uwagi redakcji rosyjskiej wyjaśniają i rozszerzają miejsca tekstu zbyt pobieżnie potraktowane przez autora oraz podają wiadomości zaczerpnięte z nowszej literatury radzieckiej.

Ze względu na bardzo duże znaczenie struktury warstwy podwójnej — zagadnienie, które głównie było i jest przedmiotem badań elektrochemików-teoretyków radzieckich — wartościową pozycją jest opracowany przez profesora Kabanowa rozdział „Procesy elektrodowe a budowa warstwy podwójnej". Ponieważ Glasstone podaje z tej dziedziny materiał zbyt szczupły i obecnie przestarzały, rozdział Kabanowa jest więc szczególnie cenny dla czytelnika.

Z PRZEDMOWY DO WYDANIA ANGIELSKIEGO

Celem tej książki jest zaznajomienie czytelnika z podstawami elektrochemii ujętymi zgodnie ze współczesnymi poglądami. W pracy pominięto, lub tylko częściowo uwzględniono, teorie, które w trakcie rozwoju tej nauki zostały odrzucone lub zmodyfikowane. Autor wyraża nadzieję, że książka ta pomoże wyrobić czytelnikowi nowoczesny pogląd na zagadnienia elektrochemii nie obciążając go przy tym balastem przestarzałego materiału. W ostatnich latach duży wpływ na rozwój elektrochemii wywarły: pojęcie aktywności, zagadnienie wzajemnego oddziaływania jonów w roztworze, protolityczna teoria kwasów i zasad oraz kinetyczne ujęcie reakcji elektrodowych. Działy te zostały uwzględnione w książce i tym samym przyczyniły się do uproszczenia i rozjaśnienia wielu omawianych zagadnień.

Mimo pominięcia szeregu szczegółów, należy przypuszczać, że podstawowe zagadnienia omówione zostały we właściwym zakresie. Ostatnio autorzy podręczników z dziedziny elektrochemii poświęcają niewiele miejsca takim zjawiskom, jak: nadnapięcie, pasywność, korozja, osadzanie

się metali itd. W pracy niniejszej zostały one szerzej omówione ze względu na ich znaczenie w elektrochemii stosowanej. Wobec wzrastającego zainteresowania elektroforezą i powszechnego traktowania jej jako działu elektrochemii, do książki włączono rozdział o zjawiskach elektrokinetycznych.

Zamieszczona bibliografia nie jest wyczerpująca w zakresie literatury naukowej z dziedziny elektrochemii. Autor powołuje się na ogół na publikacje nowsze, na artykuły o charakterze „przeglądowym" lub na artykuły, które z różnych powodów mogą zainteresować czytelnika.

Na końcu każdego rozdziału znajdują się odpowiednio dobrane zadania. Unikano zadań tego samego typu oraz takich, których rozwiązanie polega jedynie na podstawieniu danych liczbowych do wzorów. Dane do wielu zadań zaczerpnięto z literatury opatrując je odsyłaczami w nadziei, że zachęci to czytelnika do sięgnięcia do prac oryginalnych.

ROZDZIAŁ I

WSTĘP

Własności prądu elektrycznego. Jeżeli umieści się płytki z dwu różnych metali w cieczy przewodzącej prąd elektryczny, np. w wodnym roztworze soli lub kwasu, to utworzony w ten sposób układ będzie źródłem elektryczności, nazywanym zwykle *ogniwem Volty* lub *ogniwem galwanicznym* (dla uczczenia Volty i Galvaniego — autorów klasycznych odkryć w tej dziedzinie). Jeżeli płytki ogniwa połączy się przewodnikiem metalowym, przewodnik ogrzeje się; a gdy w pobliżu niego umieści się namagnesowaną igłę, to igła ta odchyli się od pierwotnego położenia. Jeżeli ten przewodnik metalowy rozetnie się i oba końce zanurzy do roztworu przewodzącego prąd, to w miejscach zetknięcia metalu z cieczą stwierdzi się przebieg procesów chemicznych; polegają one na wydzielaniu się gazów lub osadzaniu się metalu, którego sól jest w roztworze. Te cieplne, magnetyczne i chemiczne zjawiska są spowodowane przepływem prądu elektrycznego przez przewodnik. Obserwacje kierunku odchylenia namagnesowanej igły i charakter procesów chemicznych wskazują, że można mówić o kierunku prądu elektrycznego.

Kierunku tego nie można określić w sposób bezwzględny, przyjęto więc ogólnie następujące umowne określenie: jeżeli wyobrazić sobie człowieka płynącego w kierunku przepływu prądu elektrycznego i spoglądającego na igłę kompasu, to jej biegun północny będzie się odchylał na lewo od niego. Podczas przepływu prądu przez roztwór, na przewodniku, przez który przechodzi nabój dodatni do roztworu, wydziela się zazwyczaj tlen, natomiast na przewodniku, przez który nabój ten opuszcza roztwór, wydziela się wodór lub metal.

Wybór takiego właśnie umownego określenia okazał się niezbyt trafny, ponieważ po odkryciu elektronów stwierdzono, że strumień elektronów wywołuje zjawiska magnetyczne odwrotne niż elektryczność dodatnia, płynąca w tym samym kierunku. Wobec tego dla zachowania przyjętej ogólnie konwencji dotyczącej kierunku prądu elektrycznego nabój elektronu należało oznaczyć jako ujemny. Ponieważ w metalach prąd przenoszą tylko elektrony, strumień elektronów ma kierunek odwrotny niż przyjęty ogólnie kierunek przepływu prądu elektrycznego. Należy pod-

kreślić, że różnica ta nie ma istotnego znaczenia. Jeżeliby przyjąć przeciwne określenie kierunku prądu, to elektronowi należałoby przypisać nabój dodatni i kierunek prądu byłby zgodny z kierunkiem przepływu elektronów. Mimo że można byłoby osiągnąć znaczne uproszczenie zmieniając umowne określenie, to jednak przy współczesnym stanie rozwoju nauki przeprowadzenie tej zmiany byłoby zbyt spóźnione.

SEM, natężenie prądu i opór; prawo Ohma. Jeżeli dwa ogniwa galwaniczne połączyć ze sobą tak, aby jeden metal (np. cynk) ogniwa pierwszego był połączony z innym metalem (np. miedzią) ogniwa drugiego, jak robił to Volta w swoim stosie elektrycznym, to zjawiska magnetyczne i chemiczne towarzyszące przepływowi prądu powiększą się, o ile obwód zewnętrzny pozostanie bez zmian. Dwa ogniwa działają z większą „siłą"* wywołującą przepływ elektryczności niż jedno ogniwo; siła ta powoduje przepływ prądu przez przewodnik i nosi ona nazwę *siły elektromotorycznej*, w skrócie SEM. Między dwoma dowolnymi punktami układu, przez który płynie prąd elektryczny, istnieje różnica potencjałów, a całkowita SEM jest sumą algebraiczną wszystkich różnic potencjałów.

W miarę wzrostu długości przewodnika łączącego płyty danego ogniwa galwanicznego zmniejsza się działanie prądu na igłę magnetyczną oraz jego działanie chemiczne; a więc wzrost długości przewodnika utrudnia przepływ prądu. Ta właściwość materii przeciwdziałania przepływowi prądu elektrycznego nazywa się *oporem elektrycznym*; dłuższy przewodnik ma większy opór elektryczny niż krótszy.

Natężenie prądu w danym układzie, mierzone magnetycznym lub chemicznym działaniem prądu, zależy oczywiście od SEM ogniwa dostarczającego prąd i od oporu obwodu. *Prawo Ohma* (1827) wyraża zależność między tymi wielkościami; zgodnie z nim natężenie prądu (I) jest wprost proporcjonalne do przyłożonej SEM (E) i odwrotnie proporcjonalne do oporu (R); równanie

$$I = \frac{E}{R} \qquad (1)$$

jest więc matematyczną postacią prawa Ohma. Liczne doświadczenia wykonane z przewodnikami rozmaitych rodzajów potwierdziły słuszność tego prawa; pozornie nie stosuje się ono jedynie do niektórych roztworów w przypadku przepływu prądu zmiennego o bardzo wysokiej częstości oraz w przypadku bardzo wysokich napięć. Niespełnianie prawa Ohma w tych warunkach jest ważnym zjawiskiem w dziedzinie teorii roztworów (patrz rozdział III).

* „Siła" elektryczna nie ma tu wymiaru siły — wielkości mechanicznej, używa się tego terminu tylko przez analogię do siły wywołującej przepływ płynu przez rurę.

Z równania (1) wynika, że SEM jest równa iloczynowi oporu i natężenia prądu, czyli że różnica potencjałów między dwoma dowolnymi punktami układu jest równa iloczynowi oporu między tymi punktami i natężenia prądu, przy czym natężenie prądu jest jednakowe w całym układzie. Jak to zostanie dalej wykazane, prawo to znajduje szereg zastosowań w pomiarach elektrochemicznych.

Jednostki elektryczne i ich wymiary. Siła elektrostatyczna (F) działająca między dwoma punktowymi nabojami ε i ε', znajdującymi się w odległości r od siebie, wyraża się równaniem

$$F = \frac{\varepsilon\varepsilon'}{\varkappa r^2},$$

gdzie $\varkappa$ zależy od natury ośrodka (prawo Coulomba). Ponieważ siła ma wymiar mlt^{-2}, przy czym m oznacza masę, l — długość t — czas, więc wymiar naboju elektrycznego będzie $m^{\frac{1}{2}} l^{\frac{3}{2}} t^{-1} \varkappa^{\frac{1}{2}}$, przy czym wymiar $\varkappa$ byłby nieznany. Natężenie prądu elektrycznego określa się szybkością przepływu naboju elektrycznego, zatem wymiar natężenia jest $m^{\frac{1}{2}} l^{\frac{3}{2}} t^{-2} \varkappa^{\frac{1}{2}}$. Siła elektromagnetyczna, z jaką działają na siebie masy magnetyczne p i p', znajdujące się w odległości r od siebie, jest równa $\frac{pp'}{\mu r^2}$, przy czym μ jest wielkością stałą dla danego ośrodka. Wymiar zatem masy magnetycznej musi być równy $m^{\frac{1}{2}} l^{\frac{3}{2}} t^{-1} \mu^{\frac{1}{2}}$. Na drodze teoretycznej można wykazać, że praca wykonywana podczas przesuwania masy magnetycznej dokoła zamkniętego obwodu prądu elektrycznego jest proporcjonalna do iloczynu masy magnetycznej i natężenia prądu, a ponieważ wymiar pracy jest równy $ml^2 t^{-2}$, więc wymiar natężenia prądu musi być równy $m^{\frac{1}{2}} l^{\frac{1}{2}} t^{-1} \mu^{-\frac{1}{2}}$. Ponieważ wymiar natężenia prądu jest jednakowy, bez względu na sposób wyprowadzenia, musi zachodzić następująca równość:

$$m^{\frac{1}{2}} l^{\frac{3}{2}} t^{-2} \varkappa^{\frac{1}{2}} = m^{\frac{1}{2}} l^{\frac{1}{2}} t^{-1} \mu^{-\frac{1}{2}},$$

skąd

$$\varkappa^{\frac{1}{2}} \mu^{\frac{1}{2}} = l^{-1} t.$$

Wymiar $l^{-1}t$ jest wymiarem odwrotności prędkości; doświadczalnie i teoretycznie udowodniono, że prędkość ta jest równa prędkości światła, tj. $2{,}9977 \cdot 10^{10}$ cm/sek lub z wystarczającą dokładnością w większości przypadków $3 \cdot 10^{10}$ cm/sek.

W praktyce $\varkappa$ i μ przyjmuje się dla próżni za równe jedności. Są to wielkości bezwymiarowe, nazywane odpowiednio *stałą dielektryczną* i *przenikliwością magnetyczną* ośrodka.

Ponieważ $\varkappa$ i μ nie mogą być równocześnie równe jedności w danym ośrodku, więc jednostki oparte na założeniu, że $\varkappa = 1$, muszą się różnić od jednostek opartych na założeniu, że $\mu = 1$*. Pierwsze znane są pod nazwą *jednostek elektrostatycznych* (j.E.S), drugie — *jednostek elektromagnetycznych* (j.E.M.), przy czym zgodnie z tym co podano poprzednio

$$\frac{1 \text{ E.M. jednostka natężenia prądu}}{1 \text{ E.S. jednostka natężenia prądu}} = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/sek.}$$

Jeżeli długość, masę i czas wyrazić odpowiednio w centymetrach, gramach i sekundach, tj. w układzie CGS, to elektromagnetyczną jednostkę natężenia prądu w tym układzie określa się jako natężenie prądu, który płynąc przez drut w kształcie łuku o długości 1 cm i promieniu 1 cm działa na jednostkę masy magnetycznej, umieszczoną w środku okręgu, z siłą jednej dyny.

Iloczyn natężenia prądu i czasu nazywa się *ilością elektryczności*; ma on wymiar identyczny z wymiarem naboju elektrycznego. Jednostka elektromagnetyczna naboju jest zatem $3 \cdot 10^{10}$ razy większa od odpowiedniej jednostki elektrostatycznej. Iloczyn ilości elektryczności i potencjału lub SEM jest równy pracy, a jeżeli w obu przypadkach wyrazić pracę lub energię w jednakowych jednostkach, to elektromagnetyczna jednostka potencjału powinna być $3 \cdot 10^{10}$ razy mniejsza od elektrostatycznej. Jeżeli różnica potencjałów między dwoma punktami jest równa jednej jednostce elektromagnetycznej potencjału, trzeba wykonać pracę równą jednemu ergowi dla przeniesienia 1 jednostki elektromagnetycznej naboju z jednego punktu do drugiego. Jednostkę elektrostatyczną potencjału określa się analogicznie, stosując pojęcie jednostki elektrostatycznej naboju.

Ponieważ nie wszystkie wymienione jednostki elektrostatyczne i elektromagnetyczne nadają się do celów praktycznych, ustalono więc

---

* W elektrostatycznym układzie jednostek stałą dielektryczną przyjmuje się za wielkość bezwymiarową; w układzie tym przenikliwość magnetyczna ma wymiar $l^{-2}t^2$. W układzie elektromagnetycznym jednostek, odwrotnie, przyjmuje się przenikliwość magnetyczną za wielkość bezwymiarową, a stała dielektryczna ma wymiar $l^{-2}t^2$; patrz: И. Е. Тамм, Основы теории электричества, Гостехиздат, ОГИЗ, 1946 (przyp. red. wydania rosyjskiego).

układ jednostek praktycznych. Praktyczną jednostką natężenia prądu jest *amper* równy 0,1 jednostki elektromagnetycznej (w układzie CGS). Odpowiednią jednostką naboju lub ilości elektryczności jest *kulomb* równy ilości elektryczności przenoszonej przez prąd o natężeniu 1 A w ciągu 1 sekundy. Praktyczną jednostką potencjału lub SEM jest wolt, równy 10^8 jednostek elektromagnetycznych. Tym praktycznym jednostkom natężenia prądu i SEM odpowiada jednostka oporu elektrycznego *om*, równy oporowi przewodnika, przez który płynie prąd o natężeniu 1 A, jeżeli różnica potencjałów na jego końcach wynosi 1 V. Za pomocą tych jednostek natężenia prądu, SEM i oporu można podać prawo Ohma w sposób następujący:

$$\text{ampery} = \frac{\text{wolty}}{\text{omy}}. \tag{2}$$

Wykorzystując przytoczone dane o zależności między elektromagnetycznymi, elektrostatycznymi i praktycznymi jednostkami, można ułożyć tablicę, która podaje ich wzajemne odpowiedniki. Ponieważ w elektrochemii najczęściej stosuje się jednostki praktyczne, więc do wyrażenia związku między rozmaitymi jednostkami najwygodniej wskazać liczbę jednostek elektromagnetycznych i elektrostatycznych, odpowiadającą 1 jednostce praktycznej; wartości te podano w tablicy 1.

Tablica 1

Przeliczenie jednostek elektrycznych

	Jednostka praktyczna	Równoważnik	
		jednostki elektromagnetyczne	jednostki elektrostatyczne
Natężenie prądu	Amper	10^{-1}	$3 \cdot 10^9$
Ilość elektryczności lub nabój	Kulomb	10^{-1}	$3 \cdot 10^9$
Potencjał lub SEM	Wolt	10^8	300^{-1}

Jednostki międzynarodowe. Jednostki elektryczne, opisane w poprzednim rozdziale, zdefiniowano takimi wielkościami, które nie łatwo jest wyznaczać w warunkach laboratoryjnych; dlatego Komitet Międzynarodowy w 1908 r. przyjął inne definicje praktycznych jednostek elektryczności. *Amper międzynarodowy* zdefiniowano jako natężenie prądu, przy którym w ciągu 1 sekundy wydziela się z roztworu soli srebra 1,11800 mg srebra. *Om międzynarodowy* jest oporem słupa rtęci w temperaturze

0°C, o długości 106,3 cm, jednakowym przekroju na całej długości i masie 14,4521 g. *Wolt międzynarodowy* określa się jako różnicę potencjałów lub SEM konieczną do utrzymania natężenia prądu równego amperowi międzynarodowemu w układzie o oporze 1 oma międzynarodowego.

Okazało się jednak, że jednostki określone w ten sposób nie odpowiadają dokładnie jednostkom zdefiniowanym na podstawie układu CGS; dlatego jednostki układu CGS nazywa się *jednostkami bezwzględnymi* (absolutnymi) w odróżnieniu od międzynarodowych. Amper międzynarodowy jest równy 0,99986 ampera bezwzględnego, a om międzynarodowy — 1,00048 oma bezwzględnego, zatem wolt międzynarodowy jest równy 1,00034 bezwzględnej jednostki praktycznej*.

Energia elektryczna. Wspomniano już, że przepływowi elektryczności przez przewodnik towarzyszy wydzielanie ciepła. Zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki, czyli prawem zachowania energii, ilość wydzielonego ciepła jest ściśle równoważna dostarczonej przez przewodnik energii elektrycznej. Ponieważ tę ilość ciepła można zmierzyć, więc tym samym można oznaczyć ilość energii elektrycznej. Stwierdzono, że ilość ciepła wydzielająca się w przewodniku w czasie przepływu prądu jest proporcjonalna do ilości płynącej elektryczności i do różnicy potencjałów na końcach przewodnika. Praktyczną *jednostkę energii elektrycznej* określa się jako energię wydzieloną podczas przepływu 1 kulomba przez obwód, gdy SEM jest równa 1 woltowi. Jednostka ta nosi nazwę *wolt-kulomba*. Jak wynika z tablicy, 1 wolt-kulomb bezwzględny jest równy 10^7 ergom lub 1 dżulowi. Jeżeli zatem prąd o natężeniu I amperów płynie przez przewodnik w czasie t sekund dzięki różnicy potencjałów E woltów, to energię wydzieloną (Q) można obliczyć z równania:

$$Q = EIt \cdot 10^7 \text{ ergów} \tag{3}$$

lub korzystając z prawa Ohma, gdy R jest oporem przewodnika,

$$Q = I^2 Rt \cdot 10^7 \text{ ergów.} \tag{4}$$

Zależności te są zupełnie słuszne w przypadku, gdy amper, wolt i om wyrażono w jednostkach bezwzględnych; gdy stosuje się jednostki międzynarodowe, otrzymuje się pewną różnicę, ponieważ wolt-kulomb bezwzględny lub dżul różnią się od odpowiedniej jednostki międzynarodowej. The United Bureau of Standards zaleciło, aby jednostkę ciepła, ka-

---

* Dane te zaczerpnięto z tablicy podstawowych stałych, ułożonej przez Birge'a w 1941 r.; różnią się one nieznacznie od danych zawartych w International Critical Tables.

lorię*, określać jako ilość ciepła równoważną 4,1833 dżulom międzynarodowym. Wtedy

$$Q = \frac{EIt}{4,183} \text{ cal,} \tag{5}$$

gdzie E oraz I wyrażono odpowiednio już w woltach i amperach międzynarodowych. 1 wolt-kulomb międzynarodowy jest równy 0,2390 kalorii zdefiniowanej.

Klasyfikacja przewodników. Wszystkie rodzaje materii w pewnym stopniu są zdolne do przewodzenia prądu elektrycznego, jednak ich zdolność przewodzenia zmienia się w szerokim zakresie. Tak np. srebro, jako jeden z najlepszych przewodników, przewodzi 10^{24} razy lepiej niż parafina, jeden z najgorszych przewodników. Nie łatwo jest wyznaczyć wyraźną granicę między dobrymi i złymi przewodnikami, jednak podział ten można mniej więcej przeprowadzić. Układy badane w elektrochemii są z reguły dobrymi przewodnikami. Można je podzielić na trzy główne klasy: przewodniki 1) gazowe, 2) metaliczne i 3) elektrolityczne.

1) Gazy przewodzą prąd elektryczny z trudnością, i to pod wpływem dużych różnic potencjałów lub niektórych rodzajów promieniowania.

2) Metale są na ogół najlepszymi przewodnikami. Elektryczność przenoszona jest w nich tylko przez elektrony, przy czym jądra atomów pozostają nieruchome**. Odpowiada to współczesnemu poglądowi, że metal składa się ze stosunkowo sztywnej sieci jonowej i ruchomych swobodnych elektronów. Przewodnictwo metaliczne lub, jak często się je nazywa, przewodnictwo elektronowe jest właściwe nie tylko czystym metalom; wykazuje je również większość stopów, węgiel i niektóre sole stałe oraz tlenki.

3) Przewodniki elektrolityczne lub elektrolity charakteryzują się tym, że płynącemu przez nie prądowi towarzyszy przeniesienie substancji. Występowanie zjawiska przenoszenia substancji stwierdza się przez obserwację zmiany stężenia lub wydzielania się substancji w miejscach, gdzie prąd wchodzi do roztworu i z niego wychodzi. Przewodniki elektrolityczne dzielą się na 2 główne rodzaje:

a) Substancje przewodzące w stanie czystym, np. sole stopione, wodorki, stałe halogenki srebra, baru, ołowiu i niektórych innych metali oraz α-siarczek srebra. Woda, alkohole, czyste kwasy i inne podobne ciecze są bardzo złymi przewodnikami, trzeba je jednak również umieścić w tej grupie.

---

* Jest to tzw. „kaloria zdefiniowana" (przyp. red. wydania polskiego).

** Twierdzenie to nie jest dokładne; patrz str. 16 (przyp. red. wydania rosyjskiego).

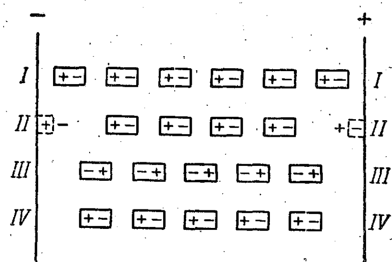
b) Roztwory jednej lub kilku substancji. Temu rodzajowi przewodników poświęca się w elektrochemii najwięcej uwagi. Najczęściej spotykane roztwory elektrolitów otrzymuje się przez rozpuszczenie w wodzie soli, kwasu lub zasady. Można używać i innych rozpuszczalników, przy czym zdolność przewodzenia układu zależy w dużym stopniu od ich natury. Układami przewodzącymi dość niezwykłego typu są roztwory węglika litu i azotków metali ziem alkalicznych w odpowiednich wodorkach oraz roztwory amidów kwasów organicznych i związków nitrowych w ciekłym amoniaku lub hydrazynie.

Między przewodnikami elektronowymi i elektrolitycznymi nie ma wyraźnej granicy, ponieważ wiele substancji ma charakter *przewodników mieszanych,* tj. przewodnictwo ich jest częściowo elektronowe, a częściowo elektrolityczne. Przewodnikami mieszanymi są przypuszczalnie roztwory metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych w ciekłym amoniaku oraz β-siarczek srebra. Stopiony siarczek miedziawy jest przewodnikiem elektronowym, lecz jego mieszanina z siarczkiem sodowym lub żelazawym wykazuje przewodnictwo elektrolityczne, natomiast mieszanina jego z siarczkiem niklawym jest przewodnikiem czysto elektronowym. Czyste metale mają przewodnictwo elektronowe, natomiast przepływowi prądu przez niektóre ciekłe stopy towarzyszy przenoszenie substancji i przewodnictwo ma w tym przypadku częściowo charakter elektrolityczny. Niektóre substancje wykazują przewodnictwo elektronowe w pewnej temperaturze, a elektrolityczne — w innej. Tak na przykład mechanizm przewodzenia bromku miedziawego zmienia się między 200° i 300°C.

Zjawisko i mechanizm elektrolizy. Płytki metalowe używane zwykle w celu doprowadzenia prądu elektrycznego do elektrolitu noszą nazwę *elektrod.* Elektroda, przez którą prąd dodatni wchodzi do roztworu, nazywa się elektrodą dodatnią lub *anodą*; elektroda, przez którą prąd wychodzi z roztworu, nazywa się elektrodą ujemną lub *katodą.* Przepływ prądu przez roztwory soli takich metali, jak cynk, żelazo, nikiel, kadm, ołów, miedź, srebro i rtęć powoduje wydzielanie tych metali na katodzie. Z roztworów metali o charakterze silnie alkalicznym, np. metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych oraz roztworów kwasów, na katodzie wydziela się wodór. Jeżeli anodą jest metal ulegający działaniu chemicznemu, np. któryś z wyżej wymienionych, to przepływowi prądu towarzyszy przechodzenie metalu do roztworu. Jeżeli anodą jest metal szlachetny, np. platyna, to wydziela się na niej zazwyczaj jakaś substancja prosta; z roztworów azotanów, siarczanów, fosforanów itd. wydziela się gazowy tlen, a z roztworów halogenków, z wyjątkiem fluorków, wydzielają się

wolne chlorowce. Rozkład roztworów za pomocą prądu elektrycznego z jednoczesnym wydzielaniem się metali lub gazów nazywa się *elektrolizą*.

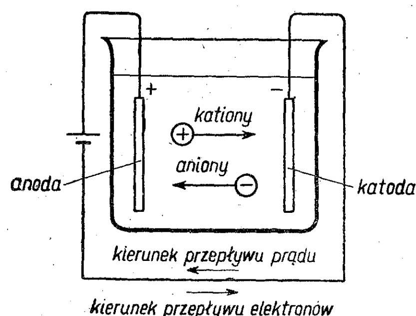
Pierwszą próbę wyjaśnienia mechanizmu przewodnictwa elektrolitycznego i elektrolizy podał G r o t t h u s s w 1806 r. Zakładał on, że substancja rozpuszczona składa się z cząstek o dodatnich i ujemnych końcach, przy czym cząstki te są rozrzucone bezładnie w roztworze. Grotthuss uważał, że po przyłożeniu różnicy potencjałów cząstki (cząsteczki) ustawiają się tworząc łańcuchy, tak że ich dodatnie końce są zwrócone w jedną stronę, a ujemne — w przeciwną (rys. 1,I). Elektroda dodatnia przyciąga ujemną część cząstki, znajdującej się na końcu łańcucha, wskutek czego wydziela się odpowiednia substancja, np. tlen podczas elektrolizy wody. Podobnie elektroda ujemna przyciąga dodatnią część cząstki, znajdującej się na drugim końcu łańcucha, np. wodór z wody, wskutek czego wydziela się on na elektrodzie (rys. 1,II). Pozostałe na końcach łańcucha części cząstek wymieniają partnerów z przyległymi cząstkami; wymiana ta zachodzi, dopóki nie utworzy się pełny łańcuch z nowych cząstek (rys. 1,III). Następnie cząstki obracają się pod działaniem prądu i ustawiają się prawidłowo (rys. 1,IV); wtedy następuje ponowne rozszczepienie itd. Zasadniczy zarzut przeciw teorii Grotthussa polega na tym, że należałoby podczas elektrolizy stosować stosunkowo wysoką SEM, wystarczającą do rozerwania cząsteczek, a wiadomo, że wiele roztworów można poddawać elektrolizie stosując zupełnie małą różnicę potencjałów. Chociaż proponowany przez Grotthussa mechanizm został odrzucony, jako niesłuszny w przypadku większości roztworów elektrolitów, wykażemy dalej (str. 84), że mechanizm przewodnictwa elektrolitycznego typu proponowanego przez Grotthussa występuje w roztworach kwasów i zasad.



1. Mechanizm przewodnictwa według Grotthussa.

W celu wyjaśnienia zjawisk towarzyszących przepływowi prądu elektrycznego przez roztwory F a r a d a y w 1833 r. założył, że przepływ elektryczności jest związany z ruchem cząstek materii, niosących naboje dodatnie lub ujemne. Te naładowane cząstki nazwano *jonami*; jony niosące naboje dodatnie i poruszające się w kierunku przepływu prądu, tj. do katody, nazwano *kationami*, jony o naboju ujemnym, poruszające się

w kierunku przeciwnym, tj. do anody, nazwano *anionami** (rys. 2). Działanie przyłożonej SEM polega na tym, że kieruje ona jony do odpowiednich elektrod, gdzie naboje ich ulegają zobojętnieniu, a same jony wydzielają się w postaci atomów lub cząsteczek. Ponieważ wodór i metale wyładowują się na katodzie, więc część metaliczna zasady lub soli oraz wodór kwasów są kationami i niosą naboje dodatnie. Reszta kwasowa soli i jon wodorotlenowy zasady niosą naboje ujemne i są anionami.



2. Ilustracja terminologii elektrochemicznej.

Chociaż Faraday zakładał obecność w roztworach naładowanych cząstek materii, nie tłumaczył on jednak ich powstawania. Clausius w 1857 r. wysunął przypuszczenie, że między dodatnimi i ujemnymi częściami rozpuszczonych cząsteczek nie ma silnego wiązania i że znajdują się one w stanie ruchu drgającego, który często staje się dostatecznie silny, aby spowodować oddzielenie się tych części. Te oddzielone od siebie naładowane części składowe, tj. jony, istnieją w stanie swobodnym tylko przez krótki okres czasu, przy czym są one wtedy zdolne do przenoszenia prądu. Według Clausiusa jedynie nieznaczna część całkowitej ilości rozpuszczonych cząsteczek ulega rozszczepieniu na jony; w danej chwili jednak zawsze istnieje wystarczająca ilość jonów zdolnych do przenoszenia elektryczności i następnie wyładowywania się na elektrodach. Ponieważ na rozszczepienie cząsteczek nie trzeba dostarczać energii elektrycznej, teoria ta jest zgodna z faktem, że zazwyczaj do elektrolizy wystarcza nieduża SEM; przyłożona SEM potrzebna jest tylko dlatego, aby kierować jony do elektrod, gdzie naboje ich ulegają zobojętnieniu.

Teoria dysocjacji elektrolitycznej [2]. Na podstawie badań przewodnictwa elektrolitycznego wodnych roztworów kwasów oraz ich aktywności chemicznej Arrhenius (1883 r.) wywnioskował, że roztwór elektrolitu zawiera dwa rodzaje cząsteczek substancji rozpuszczonej: cząsteczki „aktywne", warunkujące przewodnictwo elektryczne i procesy chemiczne, oraz cząsteczki „nieaktywne". Arrhenius uważał, że podczas

---

* Słowo jon pochodzi od greckiego słowa znaczącego: „wędrowiec", „podróżnik"; przyrostki „ana" i „kata" oznaczają odpowiednio „w górę" i „w dół"; anion zatem jest to jon, który kieruje się do góry, kation zaś to jon, który kieruje się w dół w kierunku gradientu potencjału. Te nazwy, jak i terminy „anoda" i „katoda" zaproponował Faradayowi Whewell w 1834 r. [1].

rozpuszczania kwasów, zasad lub soli w wodzie znaczna część elektrolitu, składająca się z tzw. cząsteczek aktywnych, ulega rozszczepieniu, czyli dysocjuje samorzutnie na jony dodatnie i ujemne. Jony te poruszają się niezależnie od siebie i kierują się pod działaniem pola elektrycznego do odpowiednich elektrod. Arrhenius uważał, że stosunek liczby aktywnych, tj. zdysocjowanych cząsteczek, do całkowitej liczby cząsteczek, nazwany później *stopniem dysocjacji*, zależy od stężenia elektrolitu, a dla roztworów o dużym rozcieńczeniu jest równy jedności.

Ta *teoria dysocjacji elektrolitycznej* zwracała na siebie niewiele uwagi aż do 1887 r., gdy van't Hoff opublikował swą klasyczną pracę o teorii roztworów. Van't Hoff wykazał, że równanie stanu gazu doskonałego stosuje się do rozcieńczonych roztworów nieelektrolitów, po zastąpieniu w nim ciśnienia gazu ciśnieniem osmotycznym roztworu; jednak dla roztworów elektrolitów występują znaczne odchylenia od tego równania. Tak np. ciśnienie osmotyczne kwasu solnego, chlorków i wodorotlenków metali alkalicznych, obliczone z obniżenia punktu krzepnięcia lub za pomocą innych metod, jest prawie dwukrotnie wyższe niż wartość wynikająca z równania stanu gazu doskonałego. W niektórych przypadkach, np. dla wodorotlenku barowego, siarczanu i szczawianu potasowego, odchylenia były jeszcze większe. Van't Hoff nie potrafił wyjaśnić tych zjawisk i w przypadku roztworów elektrolitów wprowadził empiryczny współczynnik i do równania stanu gazu doskonałego

$$\pi = iRTc,$$

gdzie π — ciśnienie osmotyczne roztworu o stężeniu c, T — temperatura bezwzględna i R — stała gazowa. Zgodnie z tym równaniem współczynnik van't Hoffa i dla danego roztworu jest równy stosunkowi wyznaczonego doświadczalnie ciśnienia osmotycznego do teoretycznego, obliczonego z równania stanu gazu doskonałego. Ponieważ ciśnienie osmotyczne, przynajmniej w przybliżeniu, jest proporcjonalne do liczby indywidualnych cząstek, to jeżeli współczynnik van't Hoffa wynosi dwa, oznacza to, że roztwór zawiera dwukrotnie większą liczbę cząstek, niż należałoby oczekiwać. Wynik ten zgadza się doskonale z poglądami Arrheniusa, jeżeli się założy, że jony wywierają takie samo ciśnienie osmotyczne jak cząsteczki elektrycznie obojętne.

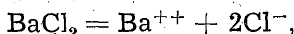
Arrhenius zarzucił potem hipotezę istnienia „cząsteczek aktywnych", będącą częścią składową pierwotnej teorii. Przypuszczał on, że substancja zdolna do przewodzenia prądu już podczas rozpuszczania w wodzie dysocjuje samorzutnie na jony, przy czym sole, mocne kwasy i zasady wykazują znaczny stopień dysocjacji, szczególnie w roztworach rozcieńczonych. W ten sposób zgodnie z teorią dysocjacji elektrolitycznej

cząsteczka chlorku potasowego powinna rozpadać się na jony potasu i chloru w sposób następujący:



$$KCl = K^+ + Cl^-.$$

Jeżeli dysocjacja jest całkowita, to każda cząsteczka stałego chlorku potasowego powinna w roztworze wodnym dostarczyć dwie cząstki. Wobec tego rzeczywiste ciśnienie osmotyczne powinno być dwukrotnie większe od oczekiwanego, co potwierdziło doświadczenie. Sól dwu-jednowartościowa, jak np. chlorek barowy, dysocjuje samorzutnie zgodnie z równaniem:



$$BaCl_2 = Ba^{++} + 2Cl^-,$$

a więc współczynnik van't Hoffa powinien mieć wartość około 3, co zgadza się z danymi doświadczalnymi.

Załóżmy, że sporządzono roztwór rozpuszczając w danej objętości m cząsteczek; α jest to ułamek liczby cząsteczek, które rozpadły się na jony. Jeżeli każda cząsteczka dysocjuje na ν jonów, to w roztworze będzie $m\,(1 - \alpha)$ cząsteczek niezdysocjowanych oraz $\nu m \alpha$ jonów. Całkowita liczba cząsteczek wynosi $m - m\alpha + \nu m\alpha$. Ponieważ współczynnik van't Hoffa jest równy stosunkowi liczby cząsteczek obecnych w rzeczywistości w roztworze do liczby cząsteczek, która znajdowałaby się w roztworze, gdyby nie było dysocjacji, więc

$$i = \frac{m - m\alpha + \nu m\alpha}{m} = 1 - \alpha + \nu\alpha,$$

skąd

$$\alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1}. \qquad (6)$$

Ponieważ współczynnik van't Hoffa można oznaczyć na podstawie pomiarów punktu krzepnięcia roztworu lub innymi podobnymi metodami, więc z równania (6) można obliczyć dla danego roztworu α, czyli tzw. *stopień dysocjacji*.

Arrhenius (1887) zaproponował inną metodę oznaczania α, opartą na pomiarze przewodnictwa elektrolitycznego (patrz str. 67), i stwierdził, że wyniki otrzymane za pomocą obu metod wykazują bardzo dobrą zgodność. Fakt ten potraktowano jako zupełne potwierdzenie teorii dysocjacji elektrolitycznej, która odegrała tak ważną rolę w rozwoju elektrochemii.

Obecnie wiadomo, że ta zgodność wyników, która przekonała licznych uczonych o słuszności teorii Arrheniusa, była w znacznej mierze przypadkowa; metoda oznaczania stopnia dysocjacji na podstawie pomiarów

przewodnictwa nie daje się stosować do roztworów soli i roztwory te w żadnym przypadku nie podlegają równaniu stanu gazów doskonałych. Niemniej jednak teoria dysocjacji elektrolitycznej po wprowadzeniu pewnych zmian jest obecnie powszechnie uznana. Przyjmuje się, że substancja, zdolna do tworzenia przewodzącego roztworu, podczas rozpuszczania w odpowiednim rozpuszczalniku dysocjuje samorzutnie na jony. Jeżeli substancja rozpuszczona jest solą, mocnym kwasem lub mocną zasadą, stopień jej dysocjacji jest znaczny, a w licznych przypadkach niemal całkowity pod warunkiem, że roztwór nie jest zbyt stężony. Substancje tego rodzaju, silnie dysocjujące i tworzące w wodzie dobrze przewodzące roztwory, noszą nazwę *elektrolitów mocnych*. Słabe kwasy i zasady, na przykład aminy, fenole, większość kwasów organicznych, pewne kwasy i zasady nieorganiczne, w tej liczbie kwas cyjanowodorowy i amoniak oraz niektóre sole, np. cyjanek i chlorek rtęciowy, dysocjują w zwykłych stężeniach nieznacznie; substancje te są *słabymi elektrolitami**.

Sole słabych kwasów i mocnych zasad lub słabych zasad i mocnych kwasów oraz sole słabych kwasów i słabych zasad są mocnymi elektrolitami, mimo że jedna lub obie części składowe są słabymi elektrolitami. Wyniki te zgadzają się z dzisiejszym stanem rozwoju teorii dysocjacji, co zostanie wykazane w dalszych rozdziałach. Jak należało oczekiwać, nie można dokonać klasyfikacji wszystkich elektrolitów na „słabe" lub „mocne", chociaż jest to wygodny przybliżony podział, wystarczający do większości celów. Niektóre substancje, np. kwas trójchlorooctowy, mają własności pośrednie, jednak liczba takich *elektrolitów średnich* jest nieduża, przynajmniej w roztworach wodnych. Należy także zauważyć, że często ważna jest natura rozpuszczalnika; dana substancja może być w znacznym stopniu zdysocjowana, tj. może być elektrolitem mocnym w jednym rozpuszczalniku, a słabo zdysocjowana, tj. elektrolitem słabym — w innym ośrodku (patrz str. 23).

Dowody słuszności teorii dysocjacji. Nie ma prawie takiego działu elektrochemii, który by nie dostarczał dowodów, zwłaszcza ilościowych — przemawiających na korzyść teorii dysocjacji elektrolitycznej. Bez tej teorii niemożliwa byłaby daleko posunięta systematyka materiału doświadczalnego, osiągnięta w ciągu ostatnich 50 lat. Niemniej jednak ciekawy jest krótki przegląd niektórych dowodów słuszności tej teorii.

Chociaż musimy dzisiaj zarzucić poglądy Arrheniusa dotyczące ilościowego wyjaśnienia anormalnych własności osmotycznych roztworów

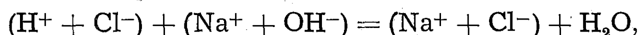
* Ściślej, termin „elektrolit" powinien się odnosić do całości układu przewodzącego prąd, jednak zwykle stosuje się go tylko do substancji rozpuszczonej. Dla oznaczenia substancji rozpuszczonej proponowano termin „jonogen", tj. wytwarzająca jony [3]. Termin ten jednak nie przyjął się.

elektrolitów, samo to zjawisko jednak niewątpliwie występuje; wysokie wartości ciśnienia osmotycznego tych roztworów można najprościej wytłumaczyć dysocjacją na jony. Wraz ze zdolnością przewodzenia prądu elektrycznego przez roztwory zjawisko to jest jednym z najmocniejszych argumentów na korzyść teorii dysocjacji. Drugim przekonywającym dowodem słuszności tej teorii jest fakt, że jednostkami struktury soli stałych są raczej nie cząsteczki, lecz jony, co stwierdzono ostatnio za pomocą dyfrakcji promieni rentgenowskich. Sole w stanie stałym są więc zjonizowane i tylko ograniczenie ruchu jonów w sieci krystalicznej jest przyczyną tego, że sole stałe nie są dobrymi przewodnikami elektryczności. Jeżeli sól zostanie stopiona lub rozpuszczona w odpowiednim rozpuszczalniku, to jej jony mogą się stosunkowo łatwo poruszać pod wpływem przyłożonej SEM i układ taki dobrze przewodzi prąd elektryczny. Twierdzenie, że sole składają się z jonów, związanych siłami przyciągania elektrostatycznego, zgadza się również z współczesnymi poglądami na naturę wartościowości.

Wiele własności roztworów elektrolitów jest addytywną funkcją własności odpowiednich jonów. Świadczy o tym od razu fakt, że własności chemiczne roztworu są własnościami jonów, wchodzących w jego skład. Tak np. roztwór chlorku potasowego nie wykazuje reakcji charakterystycznych dla samego związku, wykazuje natomiast reakcje charakterystyczne dla jonów potasowych i chlorowych. Prawie wszystkie sole potasowe i wszystkie chlorki wykazują te własności. Podobnie charakterystyczne własności chemiczne kwasów i zasad w roztworach wodnych są własnościami odpowiednio jonów wodorowych i wodorotlenowych. Pewne własności fizyczne elektrolitów są również addytywne; najbardziej charakterystycznym przykładem może być przewodnictwo elektrolityczne w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim. W rozdziale II wykażemy, że wszystkie jony mają określone wartości przewodnictwa i że przewodnictwo dowolnego elektrolitu w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim jest równe sumie przewodnictw poszczególnych rodzajów jonów. Stwierdzono również, że gęstości roztworów elektrolitów są addytywną funkcją własności poszczególnych jonów. Katalityczne działanie rozmaitych kwasów i zasad oraz ich mieszanin z własnymi solami można wyjaśnić, jeżeli się przypisze każdemu rodzajowi jonów określony współczynnik katalityczny. Ponieważ cząsteczki niezdysocjowane mają często znaczne własności katalityczne, ich udział należy również uwzględnić.

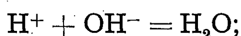
Pewne własności termochemiczne elektrolitów są zgodne z teorią dysocjacji elektrolitycznej. Na przykład ciepło zobojętniania mocnego kwasu równoważną ilością mocnej zasady wynosi w rozcieńczonych roztworach około 13,7 kcal w 20°C, niezależnie od natury kwasu i zasady [4].

Jeżeli kwasem będzie kwas solny, a zasadą — wodorotlenek sodowy, to zgodnie z teorią dysocjacji reakcję zobojętniania należy napisać w sposób następujący:



$$(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) = (Na^+ + Cl^-) + H_2O,$$

przy czym kwas, zasada i sól są silnie zdysocjowane, a woda jest prawie zupełnie niezdysocjowana. Ponieważ Na^+ i Cl^- występują po obu stronach równania, właściwą reakcję stanowi:



$$H^+ + OH^- = H_2O;$$

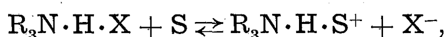
reakcja ta oczywiście nie zależy od rodzaju użytego kwasu lub zasady. Można zatem słusznie oczekiwać, że ciepło zobojętniania powinno być wielkością stałą. Należy wspomnieć interesujące zjawisko, że ciepło reakcji między jonem wodorowym i wodorotlenowym w roztworze wodnym wyznaczono inną, zupełnie niezależną metodą (patrz str. 404), przy czym okazało się, że wynik zgadza się prawie zupełnie z wartością otrzymaną w reakcji zobojętniania. Ciepło zobojętniania słabego kwasu lub słabej zasady jest zazwyczaj niższe od 13,7 kcal, ponieważ kwas lub zasada powinny być zupełnie zdysocjowane, aby nastąpiło zobojętnienie, a procesowi dysocjacji towarzyszy zazwyczaj pochłanianie ciepła.

Wpływ rozpuszczalnika na dysocjację [5]. Rodzaj rozpuszczalnika wywiera często duży wpływ na stopień dysocjacji danej substancji i wobec tego decyduje, czy roztwór zachowuje się jako elektrolit mocny, czy słaby. Przeprowadzono badania roztworów azotanu czteroizoamyloamonowego w szeregu mieszanin dwuoksanu i wody (patrz str. 69). Jeżeli rozpuszczalnik zawiera znaczny procent wody, układ taki zachowuje się jak elektrolit mocny, gdy jednak w mieszaninie jest stosunkowo więcej dwuoksanu, roztwór nabiera charakteru elektrolitu słabego. W tym przypadku (jak i w innych, analogicznych, gdy substancja rozpuszczona składa się z cząsteczek o wiązaniu jonowym) specyficzną własnością rozpuszczalnika, od której zależy dysocjacja elektrolitu, jest prawdopodobnie stała dielektryczna (patrz rozdział II i III). Im wyższa wartość stałej dielektrycznej ośrodka, tym mniejsze wzajemne przyciąganie elektrostatyczne jonów, a więc tym większe prawdopodobieństwo ich istnienia w stanie swobodnym. Ponieważ stała dielektryczna wody w temperaturze 25°C wynosi 78,6, a dwuoksanu — około 2,2, więc podane wyniki można łatwo wyjaśnić.

Należy jednak zauważyć, że stała dielektryczna rozpuszczalnika odgrywa w szeregu przypadków rolę drugorzędną. Tak np. chlorowodór rozpuszcza się w alkoholu etylowym i tworzy roztwór mający charakter elektrolitu mocnego. W nitrobenzenie jednak, którego stała dielektryczna różni się tylko nieznacznie od stałej dielektrycznej alkoholu, chlorowodór

tworzy roztwór będący elektrolitem słabym. Jak to wykażemy w rozdziale IX, różnicę tę tłumaczy się zdolnością wiązania jonów wodorowych, tj. protonów, przez cząsteczki etanolu. Tworzy się wtedy jon zespolony $C_2H_5OH_2^+$ będący postacią, w jakiej istnieje proton w roztworze alkoholowym. Nitrobenzen natomiast nie tworzy takiego związku w znaczniejszej ilości i dlatego stopień dysocjacji kwasu jest mały i roztwór chlorowodoru zachowuje się jak elektrolit słaby. Zdolność takich związków tlenowych, jak etery, ketony, a nawet cukry, do wiązania protonu mocnych kwasów w związki typu R_2OH^+ lub R_2COH^+ jest przyczyną tego, że roztwory ich w bezwodnym kwasie siarkowym lub ciekłym fluorowodorze są dosyć mocnymi elektrolitami.

Drugim przykładem tworzenia związków z rozpuszczalnikiem i wpływu tego zjawiska na dysocjację elektrolityczną mogą być podstawione sole amonowe typu R_3NHX; są one elektrolitami mocnymi w rozpuszczalnikach zawierających grupy wodorotlenowe, np. w wodzie i w alkoholach, a słabymi — w nitrobenzenie, nitrometanie, acetonie i acetonitrylu. Przypuszczalnie atom wodoru stanowi w tych solach wiązanie między atomem azotu i resztą kwasową X^-, tak że w kwaśnym roztworze istnieje cząsteczka $R_3N \cdot H \cdot X$. Jeżeli jednak z natury rozpuszczalnika S wynika, że jego cząsteczki dążą do utworzenia trwałego wiązania z wodorem, to mogą one wypierać jony X^-:



$$R_3N \cdot H \cdot X + S \rightleftarrows R_3N \cdot H \cdot S^+ + X^-,$$

co sprzyja dysocjacji soli. Rozpuszczalniki zawierające grupy wodorotlenowe, na skutek istnienia w nich specjalnego rodzaju wiązania z tlenem, łatwiej tworzą wiązanie wodorowe niż związki nitrowe, nitryle i inne. W ten sposób różnice między własnościami obu grup rozpuszczalników stają się zrozumiałe.

Sole typu R_4NX są silnymi elektrolitami w obu grupach rozpuszczalników, ponieważ stałe dielektryczne wszystkich tych rozpuszczalników są stosunkowo duże, a tworzenie związków z rozpuszczalnikiem ma tu drugorzędne znaczenie. W związku z tym, że sole rozmaitych typów stosunkowo mało różnią się od siebie zachowaniem się w rozpuszczalnikach zawierających grupy wodorotlenowe, rozpuszczalniki te można nazwać *rozpuszczalnikami wyrównującymi*. Z drugiej strony, rozpuszczalniki drugiej grupy, np. związki nitrowe i nitryle, można nazwać *rozpuszczalnikami różnicującymi*, ponieważ zaostrzają one różnice między solami różnych typów. Charakterystyczne własności rozpuszczalników wyrównujących warunkuje z jednej strony ich wysoka stała dielektryczna, z drugiej — możność działania jako donory albo akceptory elektronów, co pozwala im na tworzenie związków z anionami lub kationami.

Utworzenie pewnego rodzaju związku jonu z cząsteczką rozpuszczalnika, zwane *solwatacją,* jest czynnikiem istotnym, ułatwiającym dysocjację danego elektrolitu. Jony solwatowane mają stosunkowo duże rozmiary i dlatego odległość maksymalnego zbliżenia pomiędzy nimi jest znacznie większa niż dla „nagich", nie solwatowanych jonów. W rozdziale V wykażemy, że jeżeli odległość między środkami dwu różnoimiennie naładowanych jonów jest mniejsza od pewnej wartości granicznej, to układ taki zachowuje się, jak gdyby składał się z cząsteczek niezdysocjowanych. Efektywny stopień dysocjacji rośnie więc ze wzrostem odległości maksymalnego zbliżenia, a więc solwatacja może mieć bezpośredni wpływ na wzrost stopnia dysocjacji soli w danym rozpuszczalniku. Należy zauważyć, że do wystąpienia solwatacji nie jest konieczne istnienie wiązania atomowego (kowalentnego), jak w przypadku np. $Cu(NH_3)_4^{++}$ czy $Cu(H_2O)_4^{++}$. Istnieją podstawy do twierdzenia, że solwatacja ma często charakter elektrostatyczny i uwarunkowana jest orientacją cząsteczek dipolowych rozpuszczalnika dokoła jonu. Rozpuszczalnik o dużym momencie dipolowym będzie ułatwiał solwatację i tym samym zwiększał stopień dysocjacji.

W rozdziale tym już wcześniej wspomniano, że amidy kwasów organicznych oraz związki nitrowe tworzą w ciekłym amoniaku i hydrazynie roztwory przewodzące prąd. W tym przypadku dysocjacja jest niewątpliwie związana z utworzeniem związków substancji rozpuszczonej z rozpuszczalnikiem. Również i trójfenylochlorometan jest doskonałym przewodnikiem po rozpuszczeniu w ciekłym dwutlenku siarki; jego roztwory w nitrometanie, nitrobenzenie i acetonie wykazują również pewną zdolność przewodzenia prądu. Natomiast w chloroformie i benzenie trójfenylochlorometan nie tworzy związków i roztwory te nie przewodzą prądu. Przewodnictwo elektrolityczne trójfenylochlorometanu w stopionym chlorku glinowym, który sam jest złym przewodnikiem, zależy przypuszczalnie od następującej reakcji:



$$(C_6H_5)_3CCl + AlCl_3 = (C_6H_5)_3C^+ + AlCl_4^-.$$

Proces ten nie różni się w sposób istotny od reakcji dysocjacji kwasu, w której jon wodorowy przechodzi, zamiast jonu chlorowego, od jednej cząsteczki do drugiej.

Prawa elektrolizy Faradaya. W latach 1833—1834 Faraday opublikował wyniki swoich obszernych badań nad zależnością między ilością elektryczności przechodzącej przez roztwór a ilością metalu albo innej substancji wydzielonej na elektrodach; wyniki tych badań można wyrazić w postaci następujących dwóch praw:

1. Ilość substancji rozłożonej chemicznie pod działaniem prądu jest

wprost proporcjonalna do ilości elektryczności, która przepłynęła przez roztwór elektrolitu.

2. Ilości różnych substancji wydzielonych przez jednakową ilość elektryczności są wprost proporcjonalne do ich równoważników chemicznych.

Pierwsze prawo można sprawdzić przepuszczając prąd o stałym natężeniu przez dany elektrolit w różnych okresach czasu i oznaczając ilość substancji wydzielonej, np. na katodzie. Ilości te powinny być w każdym przypadku wprost proporcjonalne do czasu trwania każdego doświadczenia. Można również zmieniać natężenie prądu zachowując stały czas elektrolizy. W tym przypadku ilości wydzielonych substancji powinny być wprost proporcjonalne do natężenia prądu.

Drugie prawo można sprawdzić stosując przepływ jednakowych ilości elektryczności przez szereg różnych roztworów, np. rozcieńczony kwas siarkowy, roztwór azotanu srebra lub roztwór siarczanu miedziowego. Jeżeli prąd o natężeniu 1 A będzie płynął przez 1 godzinę, to masy substancji wydzielonych na odpowiednich katodach powinny wynosić odpowiednio 0,0379 g wodoru, 4,0248 g srebra i 1,186 g miedzi. Ilości te tworzą stosunek 1,008 : 107,88 : 31,78, który jest stosunkiem ciężarów równoważnikowych. W wyniku wielu doświadczeń prowadzonych w wodnych i niewodnych rozpuszczalnikach (niektóre doświadczenia będą opisane dalej) potwierdzono w zupełności ścisłość praw Faradaya w zakresie dopuszczalnych błędów pomiarowych. Oprócz nieznacznych odchyleń, które można łatwo wytłumaczyć trudnością otrzymania czystych osadów albo innymi przyczynami o charakterze analitycznym, znane są poważniejsze przypadki pozornych wyjątków od tych praw. Ilość sodu wydzielająca się w czasie elektrolizy roztworu sodu w ciekłym amoniaku jest mniejsza, niż należałoby oczekiwać. Jednak trzeba pamiętać, że prawa Faradaya stosują się jedynie do układów, w których przewodnictwo ma charakter tylko elektrolityczny, a przewodnictwo roztworu sodu w ciekłym amoniaku ma częściowo charakter elektronowy. Z roztworu ołowiu lub antymonu w ciekłym amoniaku zawierającym sód wydzielają się większe ilości metalu, niż wynika to z praw elektrolizy. W roztworach tych metale znajdują się w postaci związków zespolonych i powstające jony są zupełnie różne od jonów spotykanych zazwyczaj w roztworach wodnych. Nie we wszystkich zatem przypadkach można na podstawie praw Faradaya obliczyć ilości metali wydzielające się podczas elektrolizy.

Słuszność praw Faradaya potwierdzono w najróżniejszych warunkach. Tak np. R i c h a r d s i S t u l l (1902) stwierdzili, że z wodnego roztworu azotanu srebra w temperaturze 20°C oraz ze stopionej mieszaniny azotanu srebra, azotanów sodowego i potasowego w temperaturze

260°C dana ilość elektryczności wydziela tę samą ilość srebra z dokładnością do 0,005%. Tablica 2 ilustruje wyniki tych doświadczeń.

Tablica 2

Porównanie ilości wydzielonego srebra w temperaturze 20° i 260°C

Ilość srebra, g		Różnica, %
$t = 20°C$	$t = 260°C$	
1,14916	1,14919	0,003
1,12185	1,12195	0,009
1,10198	1,10200	0,002

Z roztworu azotanu srebra w pirydynie w temperaturze −55°C wydziela się na katodzie taka sama ilość srebra, jak i z wodnego roztworu w temperaturze pokojowej. Podwyższenie ciśnienia do 1500 atmosfer nie wpływa na ilość srebra wydzielaną z wodnego roztworu azotanu srebra.

Prawa Faradaya stosują się zarówno do elektrolitów stopionych, jak i do roztworów oraz do stałych przewodników elektrolitycznych; świadczą o tym otrzymane przez Eggerta i Tubandta (1920) wyniki elektrolizy odmiany regularnej jodku srebra podane w tablicy 3.

Tablica 3

Zastosowanie praw Faradaya do stałego jodku srebra

Temperatura, °C	Natężenie prądu, A	Ilość wydzielonego srebra, g		Ubytek srebra na anodzie, g
		w kulometrze	na katodzie	
150	0,1	0,8071	0,8072	0,8077
150	0,1	0,9211	0,9210	0,9217
400	0,1	0,3997	0,3991	0,4004
400	0,4	0,4217	0,4218	0,4223

W tablicy podano ilości srebra wydzielone na katodzie i rozpuszczone na anodzie oraz ilości wydzielone podczas wszystkich pomiarów w zwykłym kulometrze srebrnym; jako elektrolit stosowano stały jodek srebra.

Stała Faradaya i jej wyznaczanie. Zgodnie z drugim prawem Faradaya ilość elektryczności potrzebna na wydzielenie 1 gramorównoważnika dowolnej substancji nie powinna zależeć od rodzaju tej substancji. Ilość ta

nazywa się *stałą Faradaya* lub *faradayem* i oznacza się literą *F*. Jak to zostanie dalej wykazane, wielkość ta w granicach błędu doświadczenia wynosi 96 500 kulombów. Jeżeli przez *e* oznaczy się ciężar równoważnikowy dowolnej substancji wydzielonej na elektrodzie, to prąd o natężeniu 96 500 A wydzieli w czasie 1 sekundy *e* gramów tej substancji. Zatem zgodnie z pierwszym prawem Faradaya prąd o natężeniu *I* amperów wydzieli przez *t* sekund *w* gramów substancji, przy czym

$$w = \frac{Ite}{96\,500}. \tag{7}$$

Jeżeli iloczyn *It* równa się jedności, tzn. ilość elektryczności jest równa 1 kulombowi, to masa wydzielonej substancji wynosi $\frac{e}{96\,500}$. Wielkość ta nazywa się *równoważnikiem elektrochemicznym* danej substancji. Jeżeli oznaczyć tę wielkość przez *e*, to

$$w = Ite. \tag{8}$$

W tablicy 4* podano równoważniki elektrochemiczne niektórych często spotykanych pierwiastków.

Tablica 4

Równoważniki elektrochemiczne w miligramach na kulomb

Pierwiastek	Wartościowość	e	Pierwiastek	Wartościowość	e
Wodór	1	0,01045	Miedź	2	0,3294
Tlen	2	0,08290	Brom	1	0,8281
Chlor	1	0,36743	Kadm	2	0,5824
Żelazo	2	0,2893	Srebro	1	1,1180
Kobalt	2	0,3054	Jod	1	1,3152
Nikiel	2	0,3041	Rtęć	2	1,0394

Ponieważ wartość równoważnika elektrochemicznego każdego pierwiastka zależy od wartościowości jego jonów w roztworze, z którego on się wydziela, w tablicy podano wartościowości stanowiące podstawę do obliczeń.

Podane wartości liczbowe oraz równania (7) i (8) są ilościowym obrazem praw elektrolizy Faradaya. Można korzystać z nich albo w celu obliczenia masy dowolnej substancji, wydzielanej przez daną ilość elektrycz-

* Kompletną tabelę równoważników elektrochemicznych i inne dane dotyczące praw Faradaya podaje Roush [6].

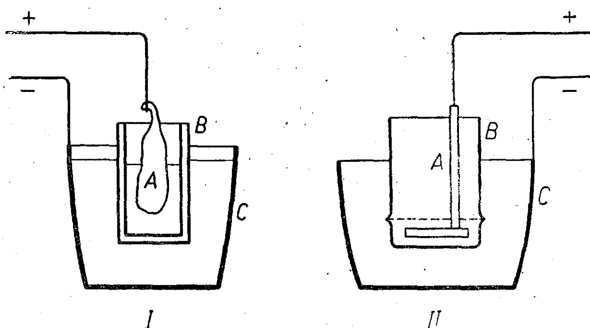
ności, albo w celu wyznaczenia ilości elektryczności przepływającej przez obwód, znając masę metalu osadzanego na elektrodzie. Przyrząd do pomiaru ilości elektryczności nazywano dawniej „woltametrem", jednak obecnie powszechnie używa się nazwy *kulometr*, określającej przyrząd do pomiaru liczby kulombów*.

Najdokładniejsze oznaczenia stałej Faradaya wykonano za pomocą kulometru srebrnego, w którym oznacza się ilość czystego srebra, wydzieloną z wodnego roztworu azotanu srebra. Pierwsze pewne wyniki za pomocą kulometru srebrnego otrzymał Kohlrausch w 1886 r., najdokładniejsze jednak pomiary wykonali potem Smith, Mather i Lowry (1908) w National Physical Laboratory w Anglii, Richards i Anderegg (1915—1916) — w Uniwersytecie Harvard oraz Rosa, Vinal i inni — w National Bureau of Standards w Waszyngtonie (1914—1916) [7]. Rosa i Vinal opisali w 1914 r. warunki, które należy zachować w celu otrzymania dokładnych wyników. Warunkami tymi są: zapewnienie czystości azotanu srebra, zapobieganie spadaniu z anody na katodę kawałeczków srebra, zwanych często szlamem anodowym, oraz unikanie inkluzji wody i azotanu srebra w wydzielającym się osadzie.

Azotan srebra oczyszcza się przez dwukrotną krystalizację z zakwaszonego roztworu i następnie stapia się. O czystości soli świadczy fakt, że masa srebra wydzielonego przez daną ilość elektryczności nie zależy od objętości cieczy w kulometrze; wtedy osad nie zawiera żadnych ubocznych domieszek. Roztwór azotanu srebra używany do pomiarów powinien zawierać 10—20 g soli w 100 ml; powinien mieć zarówno na początku, jak i na końcu elektrolizy odczyn obojętny lub słabo kwaśny, który wykrywa się czerwienią metylową po usunięciu srebra chlorkiem potasowym. Anoda wykonana z czystego srebra powinna mieć powierzchnię maksymalną przy danych rozmiarach przyrządu. Gęstość prądu anodowego nie powinna przekraczać 0,2 A/cm^2. Aby zapobiec spadaniu szlamu anodowego na katodę, anodę *A* (rys. 3) umieszcza się w naczyniu z porowatej porcelany *B* (rys. 3,I) (Richards 1900) lub w szklanym naczyniu *B* z dnem porowatym (rys. 3,II). (Smith 1908). Katodą jest tygiel platynowy *C*, przy czym wielkość jego powierzchni powinna pozwalać na stosowanie gęstości prądu katodowego niższej niż 0,02 A/cm^2. Po elektrolizie roztwór usuwa się lewarkiem, wydzielone srebro przemywa się, a tygiel platynowy wraz z osadem suszy w 150°C i waży. Wzrost masy katody jest równy ilości srebra wydzielonego przez prąd. Jeżeli zachowa się opisane warunki, to ilość zanieczyszczeń nie powinna przekraczać 0,004%.

* Nazwę tę zaproponowali w 1902 r. Richards i Heimrod.

W celu wykorzystania wyników pomiarów do oznaczenia stałej Faradaya należy dokładnie zmierzyć ilość elektryczności, która przepłynęła przez obwód lub natężenie prądu, pod warunkiem że było ono stałe podczas pomiaru. W pracy wykonanej w National Physical Laboratory bez-



3. Kulometry srebrne.

względną wartość natężenia prądu oznaczano za pomocą wagi magnetycznej; w Bureau of Standards oznaczano natężenie prądu na podstawie znanej SEM z porównania z normalnym ogniwem Westona, o SEM równej 1,01830 wolta międzynarodowego w temperaturze 20°C (patrz str. 233) i zmierzonej wartości oporu obwodu. Według pomiarów Smitha, Mathera i Lowry'ego 1 kulomb bezwzględny wydziela 1,11827 mg srebra; według Rosy'ego i Vinala — 1,1180 mg. Druga wartość jest identyczna z podaną w definicji kulomba międzynarodowego (patrz str. 13), a ponieważ opiera się ona na przyjętej umownie SEM ogniwa Westona, więc definicje te wykazują zgodność leżącą w granicach błędu pomiaru. Jeżeli przyjmie się, że ciężar atomowy srebra wynosi 107,88, to do wydzielenia 1 gramorównoważnika srebra należy zużyć

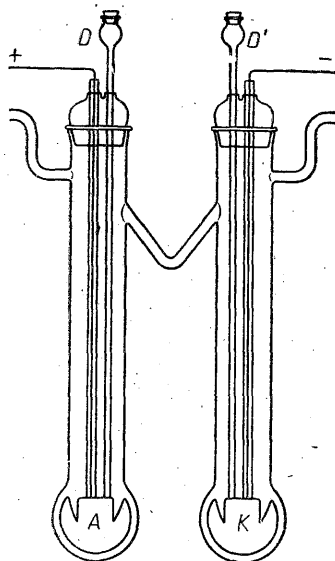
$$\frac{107{,}88}{0{,}0011180} = 96\,494 \text{ kulombów międzynarodowych.}$$

Jeżeli uwzględni się, że w osadzie srebra znajduje się 0,004% zanieczyszczeń, to wynik wyniesie 96 498 kulombów. Ponieważ dokładność oznaczenia ciężaru atomowego srebra nie przekracza 0,01%, wartość tę zaokrągla się do 96 500 kulombów. Taka ilość elektryczności jest więc potrzebna do wydzielenia 1 gramorównoważnika dowolnej substancji; a zatem

$$1 \text{ faraday} = 96\,500 \text{ kulombów.}$$

Dokładność oznaczenia tej wartości została potwierdzona przez pomiary wykonane przez B a t e s a i V i n a l a za pomocą *kulometru jodowego*, skonstruowanego przez W a s h b u r n a i B a t e s a [8]. Przy-

rząd ten przedstawiono na rysunku 4. Kulometr jodowy składa się z dwóch pionowych naczyń, zawierających anodę A i katodę K z blachy platynowo-irydowej, połączonych rurką w kształcie litery V. Na początku pomiaru napełnia się oba naczynia 10%-owym roztworem jodku potasowego, a następnie wprowadza się ostrożnie za pomocą rurek D i D' stężony roztwór jodku potasowego do przestrzeni anodowej pod roztwór rozcieńczony, a mianowany roztwór jodu w jodku potasowym w podobny sposób — do przestrzeni katodowej. Podczas przepływu prądu na anodzie wydziela się jod, a na katodzie równoważna ilość jodu ulega redukcji do jonów jodowych. Po ukończeniu elektrolizy usuwa się roztwory z przestrzeni anodowej i katodowej przez rurki D i D' oraz miareczkuje się je dokładnie mianowanym roztworem kwasu arsenawego. W ten sposób można oznaczyć ilość jodu nagromadzonego przy jednej elektrodzie, a usuniętego z przestrzeni koło drugiej elektrody. Zgodność obu wartości potwierdza dokładność pomiaru. W tablicy 5 podano wyniki otrzymane przez Batesa i Vinala w szeregu pomiarów, przy czym kulometry jodowy i srebrny łączono szeregowo.



4. Kulometr jodowy.

Tablica 5

Oznaczanie wartości stałej Faradaya kulometrem jodowym

Srebro, mg	Jod, mg	Liczba kulombów, które przeszły przez roztwór		Liczba mg jodu na kulomb	Stała Faradaya
		z ilości wydzielonego srebra	z SEM i oporu		
4099,03	4822,24	3666,39	3666,65	1,31526	96 498
4397,11	5172,73	3933,01	—	1,31521	96 502
4105,23	4828,51	3671,94	3671,84	1,31498	96 518
4123,10	4849,42	3687,92	—	1,31495	96 521
4104,75	4828,60	3671,51	3671,61	1,31515	96 506
4184,24	4921,30	3742,61	—	1,31494	96 521
4100,27	4822,47	3667,50	3667,65	1,31492	96 523
4105,16	4828,44	3671,88	3671,82	1,31498	96 519
			Średnio	1,31502	96 514

W pierwszej kolumnie tablicy podano masę wydzielonego srebra; w drugiej — średnią ilość wydzielonego lub usuniętego jodu; w trzeciej — liczbę kulombów przechodzących podczas pomiarów, obliczoną z wartości podanych w pierwszej kolumnie, przy czym przyjęto jako wartość faradaya 96 494 kulombów; w czwartej kolumnie podano również liczbę kulombów oznaczoną z oporu obwodu i SEM używanego źródła prądu, przy czym SEM normalnego ogniwa Westona przyjęto jako równą 1,01830 V w temperaturze 25°C. Zgodność danych w obu tych kolumnach świadczy o wiarogodności wyników otrzymanych za pomocą kulometru srebrnego; w piątej kolumnie podano wartości równoważnika elektrochemicznego jodu w miligramach na kulomb, a w szóstej — wartości stałej Faradaya, tj. liczbę kulombów potrzebną do wydzielenia 1 gramorównoważnika jodu, którego ciężar atomowy przyjęto za równy 126,92.

Stała Faradaya oznaczona kulometrem jodowym wynosi 96 514 kulombów, a kulometrem srebrnym — 96 494 kulombów. Zgodność tych wyników leży w granicach dokładności oznaczenia ciężarów atomowych srebra i jodu. Biorąc pod uwagę nieznaczne różnice między obiema podanymi wartościami stałej Faradaya należy przyjąć średnią wartość 96 500 kulombów jako najlepszą do stosowania.

Pomiar ilości elektryczności. Znając wartość stałej Faradaya można na podstawie równania (7) oznaczyć ilość elektryczności, przepływającą przez dowolny obwód, włączając do tego obwodu kulometr, w którym wydziela się substancja o znanym ciężarze równoważnikowym. W literaturze opisano szereg kulometrów pozwalających na uzyskanie rozmaitej dokładności i różniących się większą lub mniejszą prostotą obsługi. Ponieważ kulometrów srebrnego i jodowego używano do oznaczania stałej Faradaya, więc oczywiście one mogą dawać najdokładniejsze wyniki. Jednakże kulometr jodowy w praktyce stosuje się bardzo rzadko, ponieważ wymaga on zbyt skomplikowanej metody pracy. Jedną z wad kulometru srebrnego, stosowanego powszechnie, jest powstawanie w nim gruboziarnistego osadu, nie przylegającego do katody. Wadę tę można usunąć stosując elektrolit przyrządzony przez rozpuszczenie tlenku srebra w roztworze kwasu fluorowodorowego i borowego [9].

W *kulometrze srebrnym* uproszczonego typu, dającym dokładność 0,1%, oznacza się miareczkowo ilość srebra rozpuszczającego się na anodzie w roztworze azotanu potasowego podczas przepływu prądu [10].

W zwykłej praktyce laboratoryjnej najczęściej stosuje się *kulometr miedziany* [11], zawierający roztwór siarczanu miedziowego; ilość wydzielonej na katodzie miedzi oznacza się przez ważenie. Głównym źródłem błędów kulometru miedzianego jest reakcja chemiczna katody z roztwo-

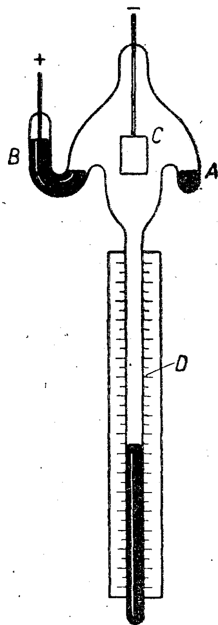
rem kwaśnym, zwłaszcza w obecności tlenu powietrza, a tworzenie tlenku miedziawego — w roztworze obojętnym. W praktyce używa się słabo kwaśnych roztworów, a błędy zmniejsza się do minimum stosując katody o małej powierzchni i przestrzegając stosunkowo niskich temperatur w czasie pracy; niebezpieczeństwo utlenienia można w znacznym stopniu usunąć przez dodatek do elektrolitu alkoholu etylowego lub kwasu winowego. Płytkę miedzianą, która ma pracować jako katoda, umieszcza się między dwiema identycznymi płytkami anodowymi. Gęstość prądu katodowego powinna leżeć w granicach od 0,002 do 0,02 A/cm^2. Po ukończeniu doświadczenia wyjmuje się katodę, przemywa się wodą i suszy w temperaturze 100°C. Z równania (7) można obliczyć, że 1 kulomb wydziela 0,3294 mg miedzi.

W dokładnych pomiarach Richardsa, Collinsa i Heimroda (1900), mających na celu zbadanie pracy kulometru miedzianego, elektrolizę prowadzono w temperaturze 0°C w atmosferze wodoru, przy czym brano pod uwagę ilość miedzi rozpuszczoną na katodzie pod wpływem kwaśnego roztworu. Otrzymano wyniki różniące się tylko o 0,03% od danych uzyskanych za pomocą kulometru srebrnego w tym samym obwodzie.

Elektrolityczny kulometr gazowy stosuje się do przybliżonych pomiarów małych ilości elektryczności. W kulometrze gazowym można mierzyć całkowitą objętość wodoru i tlenu, wydzielających się podczas elektrolizy wodnego roztworu kwasu siarkowego albo wodorotlenków: sodowego, potasowego lub barowego. Z objętości gazu oblicza się ilość przepływającej elektryczności. Stosując rozcieńczony kwas siarkowy jako elektrolit, należy używać elektrod platynowych; w przypadku elektrolitów alkalicznych stosuje się często elektrody niklowe. Jeden faraday wydziela 1 gramorównoważnik wodoru na katodzie i równoważną ilość tlenu na anodzie, a więc 1 g wodoru i 8 g tlenu. Biorąc pod uwagę ilość pary wodnej obecnej w wydzielających się gazach oraz zmniejszenie objętości roztworu podczas elektrolizy wody i zakładając, że gazy zachowują się jak gaz doskonały, można obliczyć, że przepływowi 1 kulomba elektryczności towarzyszy utworzenie się 0,174 cm^3 mieszaniny wodoru i tlenu w warunkach normalnych.

Kulometru rtęciowego używa się przede wszystkim w przemyśle do pomiarów ilości elektryczności, np. jako licznik amperogodzin [12]. Schemat przyrządu podano na rysunku 5; anodę stanowi rtęć wypełniająca pierścieniowe zagłębienie *A*, w którego środku jest umieszczona węglowa katoda *C*; elektrolitem jest roztwór jodku rtęciowego w jodku potasowym. Rtęć wydzielająca się na katodzie spada w dół pod działaniem siły ciążenia i zbiera się w cechowanej rurce *D*. Z poziomu rtęci w rurce moż-

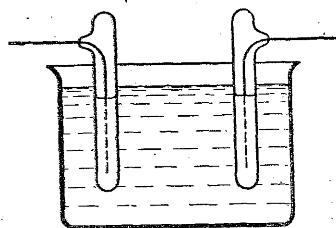
na bezpośrednio odczytać ilość elektryczności, która przepłynęła przez przyrząd. Po całkowitym napełnieniu rurki rtęcią przyrząd należy odwrócić; rtęć ścieka wtedy z powrotem do zbiornika *B*. W praktyce licznik bocznikuje się, tak aby płynęła przezeń tylko określona część prądu. Na skutek tego powiększa się czas pracy licznika. Dokładność rtęciowego licznika elektrycznego wynosi od 1 do 2%.



5. Kulometr rtęciowy.

W literaturze [13] opisano specjalny typ kulometru rtęciowego, nadający się do pomiaru słabych prądów, płynących przez czas dłuższy.

Ciekawym rodzajem kulometru jest *kulometr sodowy* o dokładności 0,01%; jony sodowe przechodzą w nim przez szkło [14]. Jako elektrolit stosuje się stopiony azotan sodowy w temperaturze 340°C, a elektrodami są rurki z dobrze przewodzącego szkła; styk elektryczny stanowi drut platynowy, wtopiony w szkło i zanurzony w kadmie na katodzie oraz w kadmie zawierającym pewną ilość sodu — na anodzie (rys. 6). Podczas przepływu prądu sód osadza się w szkle katody, przy czym identyczna ilość sodu ubywa z rurki anodowej. Z pomiaru zmian masy elektrod można oznaczyć ilość przepływającej elektryczności. Pewniejsze wyniki daje pomiar zmiany masy anody, ponieważ na katodzie mogą wystąpić straty jonów krzemianowych ze szkła. Mimo wysokiej dokładności pomiarów kulometrem sodowym przyrząd ten nie znajdzie przypuszczalnie zastosowania na skutek trudności obsługi. Najciekawszy jest fakt, że kulometr sodowy potwierdza stosowalność praw Faradaya w warunkach znacznie różniących się od zwykle spotykanych.


6. Kulometr sodowy.

Ogólna stosowalność praw Faradaya. Dotychczas rozpatrywano zastosowanie praw Faradaya głównie do substancji wydzielających się na katodzie, jednak prawa te stosują się do wszystkich procesów zachodzących zarówno na katodzie, jak i na anodzie. W wyniku doświadczeń wykonanych w kulometrze jodowym wykazano, że ilość jodu wydzielającego się na anodzie jest równa ilości jodu przechodzącego w postać jonową na katodzie, przy czym obie te wartości są doskonale zgodne z prawami Faradaya. Również objętość tlenu wydzielającego się na anodzie podczas elektrolizy rozcieńczonego roztworu kwasu albo zasady jest

równa połowie objętości wodoru wydzielającego się na katodzie pod warunkiem, że procesy wtórne nie naruszają tego stosunku.

W opisanych przypadkach anodą był metal, nie ulegający chemicznym zmianom podczas przepływu prądu; jeżeli jednak stosuje się jako anodę metal chemicznie czynny, np. cynk, srebro, miedź lub rtęć, to anoda będzie się rozpuszczała, przy czym ilość rozpuszczonej substancji będzie odpowiadała dokładnie ilości substancji wydzielonej na katodzie przez tę samą ilość elektryczności. Tablica 6 podaje wyniki uzyskane przez Bovarda i Huletta [15]; wykazują one ubytek masy anody srebrnej i ilość wydzielonego srebra na katodzie podczas przepływu tego samego prądu. Zgodność wartości otrzymanych w ośmiu doświadczeniach wykazuje, że prawa Faradaya stosują się zarówno do anody, jak i do katody.

Tablica 6

Porównanie procesów anodowego i katodowego

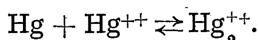
Ubytek masy anody, g	Przyrost masy katody, g	Ubytek masy anody, g	Przyrost masy katody, g
4,18685	4,18703	4,17651	4,17741
4,13422	4,13422	4,14391	4,14320
4,21204	4,21240	4,08147	4,08097
4,08371	4,08473	4,09386	4,09478

Dane dotyczące procesu katodowego w kulometrze jodowym wykazują, że prawa Faradaya stosują się do redukcji jodu do jonów jodowych. Prawa te stosują się do wszystkich reakcji redukcji elektrolitycznej, zachodzących na katodzie, np. do reakcji redukcji jonów żelazowych do żelazawych, żelazicyjanowych do żelazocyjanowych, chinonu do hydrochinonu itd. Prawa Faradaya stosują się również i do procesu utleniania elektrolitycznego na anodzie. Ciężary równoważnikowe w tych przypadkach zależą oczywiście od charakteru procesu utleniania-redukcji.

W dotychczasowym wykładzie zakładano, że na każdej elektrodzie zachodzi tylko jeden proces, jednak w wielu przypadkach na elektrodzie zachodzą równocześnie dwie lub więcej reakcji. Tak np. podczas elektrolizy soli niklu osadzaniu metalu prawie zawsze towarzyszy wydzielanie się pewnej ilości wodoru. Podczas przepływu prądu przez roztwór soli cynowych na katodzie może zachodzić jednocześnie redukcja jonów Sn^{++++} do Sn^{++}, osadzanie cyny i wydzielanie wodoru. Podobnie podczas elektrolizy rozcieńczonego kwasu solnego na anodzie wydziela się mieszanina tlenu i chloru. Warunki, w których możliwe jest zachodzenie równocześnie dwóch lub więcej procesów elektrodowych, będą omówione w ostat-

nich rozdziałach; na razie należy zauważyć, że przy równoczesnym przebiegu kilku reakcji c a ł k o w i t a liczba równoważników wydzielających się czy redukujących na katodzie oraz rozpuszczających się czy utleniających na anodzie jest zawsze równa ilości przewidzianej prawami Faradaya. Podczas przepływu jednego faradaya elektryczności przez roztwór soli niklu w pewnych warunkach wydziela się 25,48 g metalu, a nie 29,34 g przewidzianych teoretycznie; zatem ilość wydzielonych równoważników niklu zamiast jedności wynosi 25,48 : 29,34 = 0,8684. Wynika stąd, że równocześnie wydzieliło się 0,1316 równoważnika, tj. 0,1326 g wodoru. Stosunek ilości wydzielonej substancji do obliczonej teoretycznie nazywa się *wydajnością prądową* odpowiedniej reakcji. W opisanym przykładzie wydajność prądowa reakcji wydzielania niklu w danych warunkach wynosi 0,8684, czyli 86,84%.

Jony o dwu różnych wartościowościach. Specjalny przypadek równoczesnych procesów elektrodowych zachodzi, gdy dany jon istnieje w dwu stanach o różnych wartościowościach, jak np. jon rtęciowy (Hg^{++}) i rtęciawy (Hg_2^{++})*. Wtedy podczas przepływu przez roztwór jednego faradaya na katodzie wyładowuje się lub na anodzie powstaje s u m a r y c z n i e 1 gramorównoważnik obu jonów. Między metalem i jonami niższej i wyższej wartościowości istnieje równowaga



$$Hg + Hg^{++} \rightleftarrows Hg_2^{++}.$$

Jeżeli do tego układu stosuje się prawo działania mas, to

$$\frac{\text{stężenie } Hg_2^{++}}{\text{stężenie } Hg^{++}} = \text{const},$$

ponieważ stężenie metalu jest stałe. Po wstrząsaniu soli rtęciowej, np. azotanu, z rtęcią do ustalenia równowagi i wykonaniu analizy roztworu można oznaczyć wartość stałej, która wynosi 120 w temperaturze pokojowej. Podczas rozpuszczania anody rtęciowej w odpowiednich warunkach jony rtęciawe i rtęciowe powstają w ilościach koniecznych do zachowania podanej równowagi, tj. stosunek liczby jonów Hg_2^{++} do liczby jonów Hg^{++} wynosi 120. Wydawałoby się, że podczas anodowego rozpuszczania rtęci 99,166% metalu powinno utworzyć jony rtęciawe; tak jest jednak tylko w przypadku, gdy w roztworze nie ma reakcji wtórnych. Jeżeli jako elektrolitu używa się chlorku, jony rtęciawe są usuwane w postaci trudno rozpuszczalnego chlorku rtęciawego i dla zachowania równowagi między Hg, Hg^{++} i Hg_2^{++} anoda rozpuszcza się tworząc prawie wyłącznie jony Hg_2^{++}. Natomiast w roztworze cyjanków lub jodków jony rtęciowe

* Istnieje dużo dowodów przemawiających za tym, że jon rtęciawy nie występuje jako Hg^{+}, lecz jako Hg_2^{++} (patrz str. 312).

są usuwane na skutek powstawania jonów zespolonych, a więc podczas rozpuszczania anody rtęciowej w takich roztworach tworzą się głównie jony rtęciowe. W każdym przypadku materiał elektrody przechodzi do roztworu w taki sposób, aby zachować równowagę teoretyczną, lecz w przypadku dodatkowych reakcji w roztworze elektrolitu anoda rozpuszcza się na jony o dwóch wartościowościach w stosunku, który nie zgadza się z wartością wynikającą ze stanu równowagi reakcji zasadniczej.

Dla elektrody miedzianej równowaga przesuwa się w znacznym stopniu w kierunku powstawania jonów miedziowych, a więc podczas rozpuszczania anody miedzianej tworzą się prawie tylko jony o wyższej wartościowości (II), tj. miedź rozpuszcza się jako metal dwuwartościowy. Jednakże w roztworze cyjanków jony miedziawe są usuwane na skutek tworzenia cyjanku zespolonego i anoda miedziana rozpuszcza się dając jony jednowartościowe.

Anody żelazne, ołowiane i cynowe rozpuszczają się prawie zawsze tworząc jony o niższej wartościowości.

Rozważania te stosuje się również i do wydzielania substancji na katodzie; stosunek ilości wyładowujących się jonów o wyższej i niższej wartościowości jest zgodny ze stosunkiem ilości odpowiednich jonów powstających podczas rozpuszczania się anody w tym samym elektrolicie. Z roztworów zawierających same proste jony rtęciawe i rtęciowe, np. z roztworów nadchloranów lub azotanów, oba jony wyładowują się w stosunku 120 : 1. Jednak z roztworów cyjanków lub jodków, w których powstają związki zespolone, wyładowują się prawie wyłącznie jony rtęciowe.

Znaczenie praw Faradaya. Ponieważ do wyładowania na katodzie albo do utworzenia na anodzie 1 gramorównoważnika dowolnego jonu powinno przepłynąć 96 500 C, można założyć, że jest to nabój niesiony przez gramorównoważnik dowolnego jonu*. Jeżeli wartościowość jonu jest z, można napisać, że 1 gramojon, tj. z gramorównoważników, niesie nabój z faradayów, tj. zF kulombów, gdzie $F = 96\,500$ C. Liczba jonów w jednym molu jest równa liczbie Avogadra N, a więc nabój 1 jonu wynosi $\frac{zF}{N}$ kulombów. Ponieważ z jest liczbą całkowitą, przy czym dla jonu jednowartościowego z wynosi 1, dwuwartościowego — 2, trójwartościowego — 3 itd., więc nabój dowolnego jonu powinien być wielokrotnością podstawowej jednostki naboju równej $\frac{F}{N}$. Dowodzi to, że elektryczność ma naturę atomistyczną i $\frac{F}{N}$ jest jednostką albo „atomem“ naboju elek-

* Na str. 12 wykazano, że ilość elektryczności i nabój elektryczny mają wymiar jednakowy.

trycznego. Istnieje wiele dowodów identyczności owego jednostkowego naboju elektrycznego z nabojem elektronu ε, a więc

$$\varepsilon = \frac{F}{N}. \tag{9}$$

Wobec tego kation jednowartościowy, tj. kation niosący pojedynczy nabój, powstaje wtedy, gdy atom traci jeden elektron, na przykład



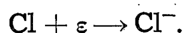
$$Na \longrightarrow Na^{+} + \varepsilon.$$

Kation dwuwartościowy powstaje wskutek utraty dwóch elektronów



$$Cu \longrightarrow Cu^{++} + 2\varepsilon.$$

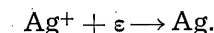
Analogicznie, gdy atom pobiera elektron, powstaje jon jednowartościowy, np.



$$Cl + \varepsilon \longrightarrow Cl^{-}.$$

Uogólniając, jon ma liczbę nabojów elementarnych równą jego wartościowości i różni się od odpowiedniej nie naładowanej cząstki liczbą elektronów odpowiadającą wielkości naboju.

Rola elektronów w procesie elektrolizy. Identyfikacja jednostkowego ładunku pojedynczego jonu z elektronem pozwala na pełniejszy obraz zjawiska elektrolizy. Z rysunku 2 wynika, że przepływowi prądu przez obwód towarzyszy na zewnątrz elektrolizera ruch elektronów od anody do katody. Aby prąd mógł płynąć bez przerwy, na powierzchni katody w elektrolicie musi zachodzić jakiś proces, który usuwa elektrony, a do powierzchni anody powinny być dostarczane elektrony. Zachodzi to dzięki wyładowywaniu się i powstawaniu dodatnich jonów lub w jakiś inny sposób. Ogólnie, podczas przepływu prądu od przewodnika elektronowego do elektrolitycznego zachodzi zawsze reakcja elektrochemiczna, której towarzyszy powstawanie lub usuwanie elektronów. Na przykład w roztworze azotanu srebra jon srebra odbiera elektron od katody, tworząc atom srebra:



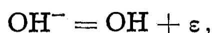
$$Ag^{+} + \varepsilon \longrightarrow Ag.$$

Na anodzie srebrnej powinny się pojawiać elektrony; zachodzi to dzięki przejściu atomów do roztworu w postaci jonów:



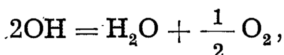
$$Ag \longrightarrow Ag^{+} + \varepsilon.$$

Jeżeli anodę stanowi metal chemicznie nieczynny, np. platyna, to elektrony są dostarczane dzięki wyładowywaniu się anionów, np.



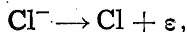
$$OH^{-} = OH + \varepsilon,$$

następnie



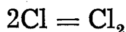
$$2OH = H_2O + \frac{1}{2}O_2,$$

wskutek czego w końcu wydzieli się tlen, albo



$$Cl^- \longrightarrow Cl + \varepsilon,$$

a następnie



$$2Cl = Cl_2$$

i przy wyładowywaniu jonów chlorowych powstaje chlor gazowy. Ponieważ na anodzie powinno pojawiać się tyle elektronów, ile ich jest pochłanianych na katodzie, więc oczywiście na obu elektrodach powinny powstawać równoważne ilości produktów reakcji chemicznych, proporcjonalne do przepływającej ilości elektryczności, tj. liczby przeniesionych elektronów. Teoria elektronowa daje więc bardzo prostą interpretację praw elektrolizy Faradaya. Należy tu dokładnie zdawać sobie sprawę z tego, że chociaż elektrony przenoszą prąd w metalicznej części obwodu, to jednak przez elektrolit przenoszą go jony; jony dodatnie poruszają się w jednym kierunku, a jony ujemne — w przeciwnym, przy czym s u m a r y c z n y nabój poruszających się jonów jest równy sumarycznemu nabojowi przenoszonych elektronów. Ten pogląd na istotę przewodnictwa elektrolitycznego będzie dokładniej rozpatrzony w rozdziale IV.

Równania, uwzględniające przejście elektronów, stosuje się często w elektrochemii w celu przedstawienia procesów zachodzących na elektrodach albo podczas elektrolizy, albo w ogniwie elektrycznym zdolnym do wytwarzania prądu. Dlatego należy specjalnie podkreślić ich znaczenie; równanie



$$Cu \longrightarrow Cu^{++} + 2\varepsilon$$

oznacza nie tylko, że atom miedzi oddaje 2 elektrony i przechodzi w jon miedziowy, lecz również i to, że dla przejścia do roztworu jednego gramoatomu miedzi i utworzenia wtedy 1 mola (albo gramojonu) jonów miedziowych potrzeba 2 faradayów. Ogólnie biorąc, jeżeli w równaniu procesu elektrodowego występuje z elektronów, to dla pełnego przereagowania 1 mola (gramoatomu) substancji potrzeba z faradayów.

Zadania

1. Prąd stały o natężeniu 25,0 mA, wykazany przez miliamperomierz, płynął przez roztwór siarczanu miedziowego w ciągu 1 godziny; masa osadu na katodzie wyniosła 0,0300 g. Jaki jest błąd przyrządu, gdy wartość odczytana wynosi 25 mA?

2. Wanna elektrolityczna do produkcji glinu z roztworu tlenku glinowego w stopionym kryolicie pobiera średnio około 20 000 A. Ile glinu produkuje się w wannie w ciągu 1 doby, jeżeli wydajność prądowa wynosi 92%?

3. Prąd o natężeniu 0,050 A płynął przez miareczkowy kulometr srebrny; po ukończeniu elektrolizy na zmiareczkowanie rozpuszczonego z anody srebra zużyto 23,8 ml 0,1n roztworu chlorku sodowego. Jak długo płynął prąd?

4. Jakie ilości (wagowe) wodorotlenku sodowego i kwasu siarkowego powstają odpowiednio na katodzie i na anodzie podczas przepływu 1000 kulombów przez roztwór siarczanu sodowego?

5. Obliczyć, ile jodu powinno by się wydzielić podczas przepływu takiej ilości elektryczności, która wydziela 34,0 ml gazu w kulometrze gazowym w warunkach normalnych.

6. Podczas elektrolizy roztworu zespolonych cyjanków miedzi (jednowartościowej), niklu i cynku otrzymano osad o masie 0,175 g, zawierający 72,8% (wagowych) miedzi, 4,3% niklu i 22,9% cynku [16]. Ile kulombów przepłynęło przez roztwór, jeżeli założy się, że wodór się nie wydzielał?

7. Antracen można utlenić anodowo do antrachinonu zgodnie z reakcją $C_{14}H_{10} + 3O = C_{14}H_8O_2 + H_2O$ w przypadku 100%-owej wydajności prądowej. Ile gramów antrachinonu powstaje podczas przepływu prądu o natężeniu 1 A w czasie 1 godziny?

8. Prąd o natężeniu 0,10 A płynął w czasie 2 godzin przez roztwór cyjanomiedzinu, przy czym na katodzie wydzieliło się 0,3745 g miedzi. Obliczyć wydajność prądową procesu wydzielania miedzi i objętość wydzielającego się równocześnie wodoru, sprowadzoną do warunków normalnych.

9. 140 l roztworu z wanny, w której przez 10 godzin prowadzono elektrolizę roztworu chlorku sodowego stosując prąd o natężeniu 1250 A, zawierało średnio 116,5 g wodorotlenku sodowego na litr. Obliczyć wydajność prądową wanny.

10. W jednym z doświadczeń z dziedziny katodowej redukcji roztworu azotanu sodowego otrzymano [17] 0,0495 g azotynu sodowego, 0,0173 g amoniaku i 695 ml wodoru (w warunkach normalnych); w kulometrze wydzieliło się jednocześnie 2,27 g miedzi. Obliczyć wydajność prądową procesu powstawania wszystkich trzech produktów.

11. Tlen pod ciśnieniem 25 Atm ulega redukcji katodowej przechodząc w nadtlenek wodoru; doświadczalnie otrzymano następujące dane [18] określające: 1) sumaryczną objętość wodoru i tlenu, wydzielających się w kulometrze gazowym (sprowadzoną do warunków normalnych) oraz 2) ilość nadtlenku wodoru otrzymanego podczas przepływu tych ilości elektryczności:

Gaz, ml...	35,5	200	413	583	1670
H_2O_2, mg...	34,7	150	265	334	596

Obliczyć wydajność prądową procesu otrzymywania nadtlenku wodoru we wszystkich doświadczeniach i przedstawić graficznie zależność wydajności prądowej od ilości przepływającej elektryczności.

12. Podczas elektrolizy alkalicznego roztworu chlorku sodowego w temperaturze 52°C otrzymano następujące wyniki [19]:

Aktywny tlen, g		Ilość miedzi wydzielonej w kulometrze, g
jako podchloryn	jako chloran	
0,0015	0,0095	0,115
0,0058	0,0258	0,450
0,105	0,2269	3,110
0,135	0,3185	4,800
0,139	0,4123	7,030

Wykreślić krzywe zależności wydajności prądowej procesów tworzenia podchlorynu i chloranu od ilości przepływającej elektryczności.

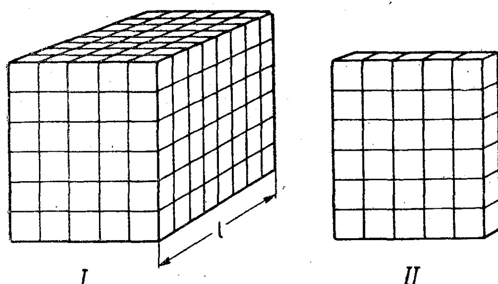
Literatura

1. Oesper, Speter, *Scientific Monthly* **45**, 535 (1937).
2. Arrhenius, *J. Chem. Soc.* **105**, 1414 (1914); Walker, *J. Chem. Soc.* 1380 (1928).
3. Blum, *Trans. Elektrochem. Soc.* 47, 125 (1925).
4. Richards, Rowe, *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 684 (1922); Lambert, Gillespie, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 2632 (1931); Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2365 (1937); Rossini, *J. Research Nat. Bur. Standards* 6, 847 (1931).
5. Glasstone, The Electrochemistry of Solutions, 1937, str. 172.
6. Roush, *Trans. Electrochem. Soc.* **73**, 285 (1938).
7. Rosa, Vinal, *Bur. Standards Bull.* **13**, 479 (1936); Vinal, Bovard, *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 496 (1916); Bovard, Hulett, *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 1077 (1917).
8. Washburn, Bates, *J. Am. Chem. Soc.* **34**, 1341, 1515 (1912); Bates, Vinal, *J. Am. Chem. Soc.* **36**, 916 (1914).
9. Wartenberg, Schütze, *Z. Elektrochem.* **36**, 254 (1930).
10. Kistiakowsky, *Z. Elektrochem.* **12**, 713 (1906).
11. Datta, Dhar, *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 1156 (1916); Matthews, Wark, *J. Phys. Chem.* **35**, 2345 (1931).
12. Hatfield, *Z. Elektrochem.* **15**, 728 (1909); Schulte, *Z. Elektrochem.* **27**, 745 (1921).
13. Lehfeldt, *Phil. Mag.* **3**, 158 (1902).
14. Burt, *Phys. Rev.* **27**, 813 (1926); Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 3366 (1931).
15. Bovard, Hulett, *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 1077 (1917).
16. Faust, Montillon, *Trans. Electrochem. Soc.* **65**, 361 (1934).
17. Müller, Weber, *Z. Electrochem.* **2**, 955 (1903).
18. Fischer, Priess, *Ber.* **46**, 698 (1913).
19. Müller, *Z. anorg. Chem.* **22**, 33 (1900).

ROZDZIAŁ II

PRZEWODNICTWO ELEKTROLITYCZNE

Opór właściwy i przewodnictwo właściwe. Wyobraźmy sobie przewodnik, który ma kształt pręta długości l cm o stałej powierzchni przekroju poprzecznego a cm^2; dla uproszczenia załóżmy, że przekrój poprzeczny jest prostokątny, a pręt składa się z sześcianów o krawędzi 1 cm, jak to przedstawiono na rysunku 7,I.



7. Ilustracja do obliczenia oporu właściwego.

Opór pręta jest równy oporowi l warstw (jedną z nich przedstawia rys. 7,II), połączonych z sobą s z e r e g o w o; opór każdej warstwy jest równy oporowi a sześcianów o krawędzi 1 cm każdy, połączonych z sobą r ó w n o l e g l e. Jeśli przez ρ oznaczymy opór w omach sześcianu o krawędzi 1 cm*, to wielkość tę nazywamy zazwyczaj *oporem właściwym* substancji, z której sporządzono przewodnik; opór r warstwy składającej się z a sześcianów wyrazi się zatem wzorem

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho} + \ldots,$$

przy czym prawa strona równania zawiera a składników. Wobec tego

$$r = \frac{\rho}{a}.$$

Jeżeli przez R oznaczymy opór całego pręta, równy oporowi połączonych szeregowo l warstw o oporze r każda, to

$$R = lr = \rho \frac{l}{a} \Omega. \tag{1}$$

Równanie to stosuje się do dowolnych jednorodnych (tzn. o stałym prze-

---

* Wymiar ρ wynosi $\Omega \cdot$cm (przyp. red. wydania rosyjskiego).

kroju) przewodników elektronowych i elektrolitycznych dowolnego, niekoniecznie prostokątnego kształtu.

Przewodnictwo właściwe dowolnej substancji przewodzącej określa się jako odwrotność oporu właściwego; oznacza się je literą $\varkappa$*. Ponieważ $\varkappa$ według definicji wynosi $\frac{1}{\rho}$, więc z równania (1) wynika, że

$$R = \frac{1}{\varkappa} \cdot \frac{l}{a} \Omega. \tag{2}$$

Przewodnictwo elektryczne C jest odwrotnością oporu, tj. $C = \frac{1}{R}$, a zatem

$$C = \varkappa \frac{a}{l} \Omega^{-1}. \tag{3}$$

Znaczenie fizyczne oporu właściwego można wyjaśnić w sposób następujący: załóżmy, że do przewodnika przyłożono SEM równą 1 V; ponieważ $E = 1$, więc zgodnie z prawem Ohma $I = \frac{1}{R} = C$. Dla przewodnika w kształcie sześcianu o krawędzi 1 cm $a = l = 1$, a więc $C = \varkappa$. Zatem jeżeli do przewodnika w kształcie sześcianu o krawędzi 1 cm zostanie przyłożona różnica potencjałów 1 V, to natężenie płynącego prądu, wyrażone w amperach, jest liczbowo równe przewodnictwu właściwemu wyrażonemu w Ω^{-1} cm^{-1}.

Przewodnictwo równoważnikowe. Dla elektrolitów wygodne jest wprowadzenie pojęcia *przewodnictwa równoważnikowego* Λ, które przedstawia zdolność przewodzenia wszystkich jonów, powstających z jednego gramorównoważnika elektrolitu w danym roztworze. Wyobraźmy sobie dwie duże równoległe elektrody, odległe od siebie o 1 cm, między którymi znajduje się cały roztwór zawierający 1 gramorównoważnik substancji rozpuszczonej; powierzchnia każdej z elektrod wynosi v cm^2, przy czym v oznacza objętość roztworu w cm^3, zawierającą 1 gramorównoważnik rozpuszczonej substancji. Przewodnictwo takiego układu, równe przewodnictwu równoważnikowemu Λ, można obliczyć z równania (3), podstawiając $a = v$ cm^2 i $l = 1$ cm; wtedy

$$\Lambda = \varkappa v, \tag{4}$$

gdzie v jest „rozcieńczeniem" roztworu w cm^3 na gramorównoważnik.

---

* Z równań (1) i (2) wynika, że jeżeli R wyraża się w omach, l — w cm i a — w cm^2, to wymiar $\varkappa$ wyniesie $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. To dokładne oznaczenie będzie stosowane w dalszej części książki.

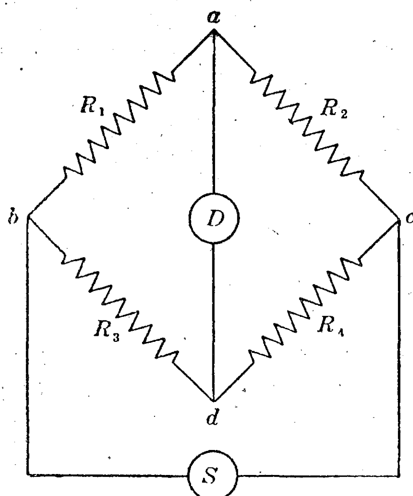
Jeżeli oznaczymy przez c stężenie roztworu w gramorównoważnikach na litr, to $v = \frac{1000}{c}$ i równanie (4) przybiera postać

$$\Lambda = 1000 \frac{\varkappa}{c}. \tag{5}$$

Przewodnictwo równoważnikowe dowolnego roztworu można zatem łatwo obliczyć z jego przewodnictwa właściwego i stężenia. Ponieważ wymiar $\varkappa$ jest równy $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, więc z równań (4) i (5) wynika, że Λ ma wymiar $\Omega^{-1}\text{cm}^2$.

Czasami używa się również pojęcia *przewodnictwa molowego* μ, które jest przewodnictwem 1 mola substancji rozpuszczonej (zamiast 1 gramorównoważnika). Jeżeli oznaczyć przez v_m cm³ objętość zawierającą 1 mol rozpuszczonej substancji, a przez c — odpowiednie stężenie w molach na litr*, to

$$\mu = \varkappa v_m = 1000 \frac{\varkappa}{c}. \tag{6}$$



8. Mostek Wheatstone'a.

Dla elektrolitów składających się z 2 jednowartościowych jonów, np. dla haloidków metali alkalicznych, wielkości Λ i μ są oczywiście równe.

Pomiar oporu. Do pomiarów oporu najczęściej używa się jednej z modyfikacji mostka Wheatstone'a: zasadę jego budowy można objaśnić za pomocą rysunku 8. Cztery gałęzie mostka *ab*, *ac*, *bd* i *cd* mają odpowiednie opory R_1, R_2, R_3 i R_4; źródło prądu *S* jest połączone z punktami *b* i *c*, a detektor *D* — z punktami *a* i *d*. Jeżeli E_1, E_2, E_3 i E_4 są wartościami spadków potencjału w odpowiednich czterech gałęziach o oporach R_1, R_2, R_3 i R_4, w których natężenie prądów płynących przez nie wynosi odpowiednio I_1, I_2, I_3 i I_4, to zgodnie z prawem Ohma

$$E_1 = I_1 R_1, \qquad E_3 = I_3 R_3,$$
$$E_2 = I_2 R_2, \qquad E_4 = I_4 R_4.$$

* Przyjęto w praktyce używać symbolu c dla stężenia w gramorównoważnikach na litr, a c — w gramocząsteczkach na 1 l.

Jeżeli opory dobierze się w ten sposób, że przez detektor D prąd nie płynie, tj. jeżeli mostek jest „zrównoważony", punkty a i d będą miały potencjał jednakowy. Ponieważ gałęzie ab i bd łączą się w b i potencjały punktów a i d są równe, to spadek potencjału wzdłuż ab, tj. E_1, musi być równy spadkowi potencjału wzdłuż bd, tj. E_3. Również spadek potencjału w gałęziach ac i cd musi być jednakowy, tj. $E_2 = E_4$. Podstawiając do tych równań wartości E otrzymamy:

$$I_1R_1 = I_3R_3 \text{ i } I_2R_2 = I_4R_4,$$

skąd

$$\frac{I_1R_1}{I_2R_2} = \frac{I_3R_3}{I_4R_4}.$$

Ponieważ prąd nie płynie przez ad, gdy mostek jest „zrównoważony", więc natężenie prądu w gałęziach ab i ac powinno być równe, czyli $I_1 = I_2$; również jednakowy prąd powinien płynąć przez gałęzie bd i cd, tj. $I_3 = I_4$. Wobec tego w punkcie równowagi mostka

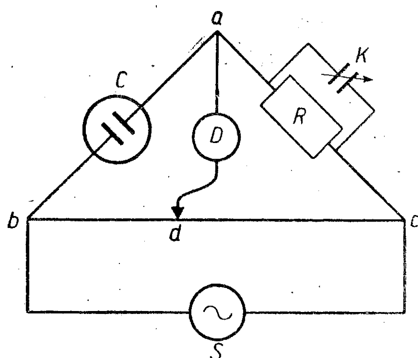
$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4} \tag{7}$$

i jeżeli opory 3 gałęzi mostka są znane, łatwo można obliczyć opór czwartej gałęzi. W praktyce R_1 zazwyczaj jest oporem badanym, a R_2 jest opornicą dekadową, pozwalającą na włączanie rozmaitych znanych oporów; jako R_3 i R_4 można stosować jednorodny drut bdc, przy czym położenie punktu d dobiera się w ten sposób, aby mostek był w równowadze, na co wskazuje brak prądu w D. Stosunek długości dwóch odcinków jednorodnego drutu, odpowiadających bd i dc, jest równy stosunkowi $\frac{R_3}{R_4}$.

Opór elektrolitów; wstęp. Podczas pierwszych prób oznaczenia oporu elektrolitów otrzymywano tak błędne wyniki, że wydawało się możliwe, aby prawo Ohma nie stosowało się do przewodników elektrolitycznych. Jednakże, jak później wykazano, błędy te powstawały wskutek stosowania do pomiarów prądu stałego. Po usunięciu związanych z tym błędów okazało się, że prawa Ohma stosują się równie dobrze do układów zawierających elektrolity, jak i do układów metaliczych. Jak wykazano w rozdziale I, przepływowi prądu stałego przez elektrolit towarzyszy zmiana składu roztworu i często wydzielanie się gazów na elektrodach. Podczas zmiany składu roztworu zmienia się przewodnictwo elektryczne, a wydzielanie gazów powoduje powstanie SEM polaryzacji (patrz rozdział XIII), którą stara się przeciwdziałać przepływowi prądu. Trudności te można usunąć przez zastosowanie nie polaryzujących się elektrod i tak

słabych prądów, że zmiany stężeń można pominąć; stosując tę metodę otrzymano zadowalające wyniki pomiarów przewodnictwa pewnych elektrolitów, co będzie omówione później (str. 62).

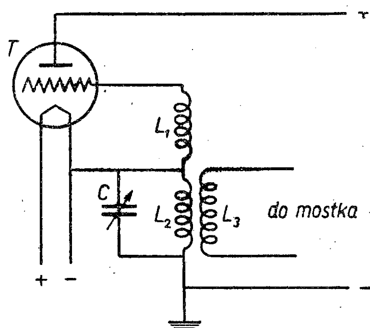
Jednak przeważającą większość badań przewodnictwa elektrolitów wykonano stosując słabe prądy zmienne o wysokiej częstości metodą zaproponowaną przez Kohlrauscha w 1868 r. Celem zastosowania prądu zmiennego jest usunięcie polaryzacji. Ponieważ kierunek prądu zmienia się około 1000 razy na sekundę, więc polaryzacja wywoływana przez każdy impuls prądu jest całkowicie usuwana przez następny pod warunkiem, że prąd zmienny jest symetryczny. Jednocześnie kompensują się wszystkie możliwe zmiany stężeń. Kohlrausch stosował jako źródło prądu cewkę indukcyjną, a jako detektor — w pierwszych pracach — galwanometr bifilarny; później w 1880 r. Kohlrausch zastosował do tego celu słuchawki telefoniczne, które do dziś dnia są najczęściej używanym detektorem podczas pomiarów przewodnictwa elektrolitów. Elektrolit umieszczano w specjalnym naczyniu i opór mierzono mostkiem Wheatstone'a, przedstawionym schematycznie na rysunku 9. Naczynie C włączano do gałęzi ab; opornica R stanowiła gałąź ac; źródło prądu zmiennego oznaczono przez S, a telefon — przez D. W najprostszym mostku, często używanym w laboratorium, gałęzie bd i dc stanowi jednorodny drut (najlepiej platynowo-irydowy), naciągnięty na podziałkę milimetrową długości 1 m (tzw. mostek metrowy) albo nawinięty na bęben ceramicznym. W punkcie d znajduje się ruchomy styk, który w czasie pomiaru przesuwamy tak długo, aż zniknie dźwięk w słuchawce, tj. aż mostek będzie w równowadze. Jeżeli drut bc jest jednorodny, to stosunek oporów obu jego odcinków jest równy stosunkowi długości bd i dc, jak to poprzednio wykazano. Jeżeli dobrać opornik dekadowy R w ten sposób, aby był w przybliżeniu równy oporowi elektrolitu w naczyniu C, to punkt równowagi d będzie się znajdował prawie w środku między b i c; w tym przypadku niedokładność określenia położenia punktu d daje najmniejszy błąd w oznaczeniu wartości oporu C. Jeżeli jest wymagana nieco większa dokładność, można użyć zamiast bd i dc dwóch opornic R_3 i R_4 (patrz rys. 8), przy czym opory ich należy tak długo dobierać, aż mostek zostanie zrównoważony. Można również połączyć 2 opornice dekadowe drutem o znanym oporze i wykonywać na nim ostateczny odczyt.



9. Pomiar oporu elektrolitu.

Wykażemy dalej, że w dokładnych pomiarach przewodnictwa elektrycznego należy zachować specjalną ostrożność dla usunięcia błędów, spowodowanych występowaniem samoindukcji i pojemności w obwodzie mostka. Bezpośredni wpływ tych czynników przejawia się w trudności ustalenia minimum natężenia dźwięku w słuchawce; do większości celów to źródło błędów można usunąć, stosując dobre opornice, w których cewki są nawinięte bifilarnie, a więc w sposób eliminujący samoindukcję drutu, oraz używając prostego mostka w przypadku braku mostka specjalnego, bezindukcyjnego. Oprócz tego równolegle do opornicy włącza się kondensator *K* o zmiennej pojemności, którą dobiera się tak, aby w słuchawce wystąpiło wyraźne minimum natężenia dźwięku; w ten sposób można w pewnym stopniu zrównoważyć niemożliwą do usunięcia pojemność naczynia do pomiaru przewodnictwa.

Źródła i detektory prądu zmiennego. Mimo wad cewki indukcyjnej, wydającej silny szum podczas pracy i nie dającej symetrycznego prądu zmiennego, stosuje się ją jednak do pomiarów przewodnictwa w przypadkach nie wymagających specjalnej dokładności. Washburn (1913) zastosował mechaniczny generator prądu zmiennego o wysokiej częstości, Taylor i Acree (1916) zalecali używanie oscylatora Vreelanda (lampy rtęciowej o podwójnym łuku), dostarczającego symetrycznego sinusoidalnego prądu o stałej częstości, zmiennej w zakresie od 160 do 4200 okresów na sekundę. Ostatnio zamiast wymienionych kosztownych przyrządów używa się generatora lampowego, zastosowanego po raz pierwszy do pomiarów przewodnictwa przez Halla i Adamsa [1]. Opisano szereg typów generatorów lampowych stosowanych do tego celu; zasadę jednego z takich generatorów przedstawia rysunek 10. W obwód siatki lampy elektronowej *T* włączona jest cewka L_1 o odpowiedniej samoindukcji, połączona z cewką oscylatora L_2, równoległą do kondensatora o zmiennej pojemności *C*. Cewka wyjściowa L_3 sprzężona indukcyjnie z cewką L_2 przenosi drgania do mostka, służącego do pomiaru przewodnictwa elektrolitów.

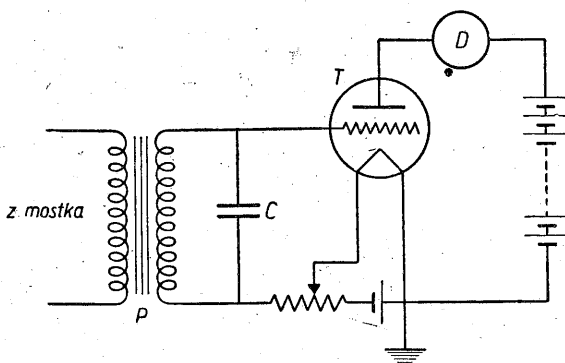


10. Generator lampowy.

Podstawowymi zaletami generatorów lampowych są: ich taniość, cicha praca i wytwarzanie symetrycznego sinusoidalnego prądu zmiennego o stałej częstości. Przez odpowiedni dobór samoindukcji i pojemności można zmieniać częstość w całym przedziale częstości akustycznych, jednak do mierzenia przewodnictwa zazwyczaj stosuje się częstości w przedziale od 1000 do 3000 okresów/sek. Wadą generatora lampowego tego typu jest

możliwość powstawania w obwodzie mostka szkodliwych pojemności, co może być powodem poważnych błędów w dokładnych badaniach. Wadę tę jednak można łatwo usunąć, posługując się specjalnym urządzeniem uziemiającym (str. 56).

Używając słuchawek dobranych do częstości stosowanego prądu zmiennego można wykryć prąd rzędu 10^{-9} A; słuchawkę uważa się dotychczas za najodpowiedniejszy przyrząd do pomiarów przewodnictwa elektrolitów. Czułość telefonu można znacznie podwyższyć przez zastosowanie



11. Wzmacniacz lampowy.

wzmacniacza lampowego (o niskiej częstości); jest to specjalnie ważne w pracy z bardzo rozcieńczonymi roztworami mającymi duży opór, ponieważ wzmacniacz pozwala na bardzo dokładne określenie punktu równowagi mostka. Schemat jednego z prostszych typów wzmacniacza częstości akustycznej podano na rysunku 11; mostek do pomiarów przewodnictwa połączony jest z pierwotnym uzwojeniem transformatora o rdzeniu żelaznym (*P*); *T* jest lampą elektronową, *D* — detektorem, *C* — kondensatorem. Zastosowanie wzmacniacza lampowego może spowodować błędy związane z powstaniem pojemności i wzajemnym oddziaływaniem na siebie części obwodu. Jednak błędy te można w znacznym stopniu usunąć przez zastosowanie odpowiedniego uziemienia i ekranowania (str. 56).

Jeżeli wystarczą wyniki o niezbyt wysokiej dokładności, jak np. w pomiarach przewodnictwa do celów analitycznych albo technicznych, można stosować jako źródło prądu zasilanie z sieci o częstości rzędu 50 okresów/sek; w tym przypadku odpowiednim detektorem jest galwanometr prądu zmiennego. Jako przyrząd do wykrywania prądu stosuje się także galwanometr prądu stałego w połączeniu z lampą prostowniczą lub innym prostownikiem; niekiedy wykorzystuje się również działanie cieplne prądu zmiennego, stosując termoparę i czuły galwanometr.

Elektrody do pomiarów przewodnictwa. W celu oznaczenia przewodnictwa elektrolitów używa się zazwyczaj dwóch równoległych płytek ze sztywnej blaszki platynowej; wzajemne ich położenie ustala się przez wtopienie rurek połączonych z elektrodami do ścianek naczynia pomiarowego (patrz rys. 12). W celu zmniejszenia efektów polaryzacyjnych powodowanych prądem zmiennym Kohlrausch (1875) pokrywał elektrody warstewką silnie rozdrobnionej czerni platynowej; elektrody te nazywa się *elektrodami z platynowanej platyny*. Platynowanie prowadzi się przez elektrolizę roztworu zawierającego około 3% kwasu chloroplatynowego i 0,02 do 0,03% octanu ołowiawego; sól ołowiu przypuszczalnie sprzyja tworzeniu się na platynie* drobnoziarnistego, przylegającego osadu.

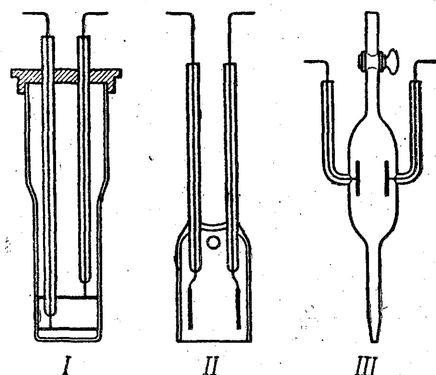
Przypuszczalnie duża powierzchnia silnie rozdrobnionej platyny katalizuje syntezę wodoru z tlenem, które mogą wydzielać się przy kolejnych zmianach kierunku prądu. W ten sposób eliminuje się SEM polaryzacji.

Jednakże te właśnie cechy platynowanych elektrod, które sprzyjają usuwaniu polaryzacji, stają się niekiedy wadami tych elektrod. Silnie rozdrobniona platyna może katalizować utlenianie związków organicznych lub adsorbować z roztworu znaczne ilości rozpuszczonej substancji i przez to zmieniać stężenie roztworu. Niektórzy badacze usuwali tę wadę elektrod platynowanych przez ogrzewanie ich do czerwonego żaru; otrzymywano wtedy powierzchnię szarą. Przygotowane w ten sposób elektrody nie mają tak dużego wpływu na zmniejszenie polaryzacji, jak elektrody pokryte czernią platynową, adsorbują jednak znacznie mniej substancji rozpuszczonej. Inni badacze używali elektrod pokrytych bardzo cienką warstwą czerni platynowej; niekiedy stosowano również elektrody gładkie. Stosując do pomiarów gładkie elektrody platynowe dla rozmaitych częstości i ekstrapolując otrzymane wyniki do częstości nieskończenie wielkiej, otrzymywano wartości przewodnictwa zgodne z wynikami, uzyskanymi za pomocą elektrod platynowanych; metodę tę stosuje się w tych przypadkach, gdy nie można używać elektrod czernionych. Do pomiarów przewodnictwa większości roztworów prostych soli, kwasów nieorganicznych i zasad stosuje się zwykle elektrody pokryte elektrolitycznie cienką warstwą czerni platynowej, jak to podano wyżej.

Naczynia do pomiarów przewodnictwa; stała naczynia. Naczynia do pomiarów przewodnictwa sporządza się ze szkła o jak najmniejszej rozpuszczalności, jak Pyrex, lub z kwarcu. Przed użyciem powinny być one

* Dobre osady platyny można otrzymać bez soli ołowiu przy odpowiednim doborze gęstości prądu i innych parametrów. Nieobecność ołowiu w osadzie platyny jest specjalnie wskazana w pomiarach przewodnictwa roztworów rozcieńczonych (przyp. red. wydania rosyjskiego).

dobrze wymyte i poddane działaniu pary wodnej. Na ogół w laboratorium używa się prostych naczyń zaproponowanych przez Ostwalda (rys. 12,I). Do celów przemysłowych używa się „naczynia zanurzeniowego" (rys. 12,II) lub naczynia o kształcie pipety (rys. 12,III). Za pomocą tych dwu ostatnich typów naczyń można od razu badać przewodnictwo próbek pobranych w rozmaitych etapach procesu chemicznego.



12. Typy naczyń do pomiaru przewodnictwa.

Opór (R) roztworu w naczyniu można zmierzyć w opisany już sposób. Przewodnictwo właściwe $\varkappa$ wyznacza się z równania (2)

$$\varkappa = \frac{l}{aR},$$

gdzie l jest odległością między elektrodami, a — powierzchnią przekroju poprzecznego roztworu elektrolitu, przez który płynie prąd. Dla danego naczynia z trwale umocowanymi elektrodami $\frac{l}{a}$ jest stałe i nazywa się *stałą naczynia*; jeżeli oznaczyć ją przez K cm^{-1}, to

$$\varkappa = \frac{K}{R}. \qquad (8)$$

Ponieważ zazwyczaj dokładny pomiar l i a nie jest ani łatwy, ani potrzebny, stosuje się pośrednią drogę oznaczania stałej naczynia. Jeżeli umieścić w naczyniu pomiarowym roztwór o przewodnictwie dokładnie znanym z innych pomiarów i zmierzyć opór R, to można obliczyć bezpośrednio z równania (8) stałą K dla danego naczynia. W tym celu używa się najczęściej roztworu chlorku potasowego, którego przewodnictwo właściwe oznaczono z dużą dokładnością w naczyniach kalibrowanych za pomocą stężonego kwasu siarkowego. Opór kwasu siarkowego zmierzono z kolei w innym naczyniu przez porównanie z oporem rtęci; dokładne przewodnictwo rtęci znane jest z definicji międzynarodowego oma i wynosi 10629,63 $om^{-1}\,cm^{-1}$ w temperaturze 0°C.

Roztwory chlorku potasowego używane w nowszych pracach zawierają 1,0, 0,1 albo 0,01 mola w decymetrze sześciennym roztworu w temperaturze 0°C, tj. w 0,999973 litra; roztwory te oznacza się 1,0 D, 0,1 D i 0,01 D (litera D oznacza, że stężenia wyrażone są w molach na dcm^3; zawierają one odpowiednio 76,627; 7,4789 i 0,74625 g chlorku potasowego w 1000 g

wody. Przewodnictwo właściwe tych roztworów w temperaturze 0°C, 18°C i 25°C podano w tablicy 7 [2].

Tablica 7

Przewodnictwo właściwe roztworów KCl, $\Omega^{-1}cm^{-1}$

Temperatura, °C	1,0 D	0,1 D	0,01 D
0	0,065176	0,0071379	0,00077364
18	0,097838	0,0111667	0,00122052
25	0,111342	0,0128560	0,00140877

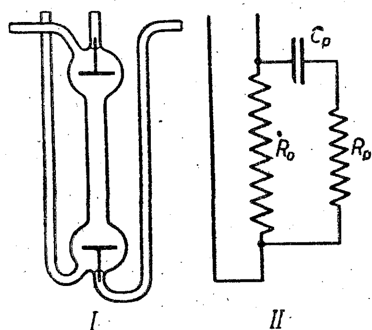
Wybór roztworu do cechowania danego naczynia zależy od tego, dla jakich wartości przewodnictwa ma być to naczynie używane. Wartości podane w tablicy nie zawierają przewodnictwa wody; w oznaczaniu stałej naczynia pomiarowego należy to przewodnictwo uwzględnić.

Konstrukcja naczyń pomiarowych. Przy wyborze typu naczynia do bardzo dokładnych pomiarów przewodnictwa należy brać pod uwagę szereg czynników. Kohlrausch wykazał na podstawie rozważań teoretycznych, że błąd związany z polaryzacją określa się wielkością $\frac{P^2}{\omega R^2}$, gdzie P — SEM polaryzacji, R — opór elektrolitu w naczyniu i ω — częstość prądu zmiennego. Oczywiście, błąd ten można znacznie zmnieszyć przez taki dobór warunków pomiaru, aby wielkość ωR^2 znacznie przewyższała P^1; osiąga się to przez odpowiednie zwiększenie ω lub R, albo obu wielkości jednocześnie. Podwyższenie częstości prądu zmiennego jest jednak ograniczone, ponieważ zakres częstości słyszalnych leży w obszarze od 1000 do 4000 okresów na sekundę, wobec tego należy powiększyć opór. Jeżeli jednak opór będzie zbyt duży, natężenie prądu może spaść poniżej wartości granicznej, koniecznej dla dobrej słyszalności, co nie pozwoliłoby na określenie punktu równowagi mostka. Maksymalne opory roztworów elektrolitów, które można dokładnie mierzyć za pomocą wzmacniacza lampowego o częstości akustycznej, wynoszą około 50 000 Ω. Podczas pomiarów małych oporów należy zmniejszyć polaryzację P przez platynowanie elektrod; istnieje jednak granica, poniżej której nie można zmniejszyć polaryzacji, i dane doświadczalne wykazują, że opory mniejsze niż 1000 omów nie dają się mierzyć z wystarczającą dokładnością*. Zatem stosunek

* Należy dodać, że przy zachowaniu szeregu ostrożności można zmierzyć z wystarczającą dokładnością opory 100 Ω i nawet mniejsze (przyp. red. wydania rosyjskiego).

granicznych wartości oporów mierzalnych w danym naczyniu wynosi około 50 : 1. Opory właściwe badanych roztworów wodnych elektrolitów wahają się zazwyczaj w przedziale od 10^{-1} do $10^{-7}\Omega^{-1}cm^{-1}$, a więc do pomiarów przewodnictwa trzeba mieć co najmniej 3 naczynia o różnych rozmiarach, tj. o różnych wartościach stałych naczynia.

Drugim czynnikiem, który należy uwzględnić podczas konstruowania naczynia do pomiaru przewodnictwa, jest konieczność zabezpieczenia naczynia przed ogrzewaniem, spowodowanym wydzielaniem się ciepła wskutek przepływu prądu. Można to osiągnąć albo przez używanie stosunkowo dużej objętości roztworu, albo przez stosowanie naczynia o kształcie rurki, która dobrze wymienia ciepło z cieczą w termostacie.



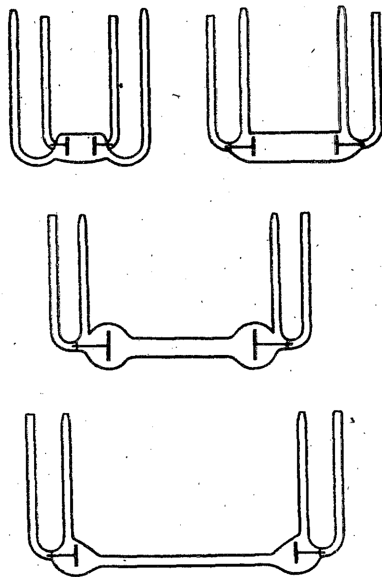
13. Ilustracja efektu Parkera.

Do dokładnych pomiarów przewodnictwa skonstruowano 2 podstawowe typy naczyń: 1) naczynie w kształcie pipety, którego używał W a s h b u r n (1916) i 2) naczynie w kształcie kolby, wprowadzone przez H a r t l e y a i B a r r e t t a (1913). Po dokładnym zbadaniu naczynia pipetowego P a r k e r (1923) stwierdził, że dla roztworów o dużym oporze, gdy można pominąć błąd związany z polaryzacją, stwierdza się pozorne zmniejszenie stałej naczynia w miarę wzrostu oporu. Zjawisko to stało się znane pod nazwą „efektu Parkera"; potwierdzili je również i inni badacze. Początkowo tłumaczono je adsorpcją elektrolitu na elektrodach platynowanych, jednak rzeczywistą przyczynę wyjaśnili J o n e s i B o l l i n g e r [3]. Pipetowe naczynie W a s h b u r n a (rys. 13,I) jest równoważne elektrycznie obwodowi przedstawionemu na rysunku 13,II, gdzie R_0 oznacza opór roztworu, znajdującego się między elektrodami w naczyniu; równolegle do niego włączony jest opór (R_p) elektrolitu w bocznej rurce i pojemność (C_p). Pojemność ta występuje między elektrolitem w naczyniu a rtęcią w rurce do doprowadzenia prądu — z jednej strony, oraz z roztworem w bocznej rurce służącej do napełniania — z drugiej strony; szklane ścianki rurek i ciecz w termostacie są dielektrykiem. Analiza efektu bocznikowania oporu R_0 pojemnością C_p i oporem R_p wykazuje, że jeżeli poza tym naczynie jest poprawnie skonstruowane, to błąd pomiaru oporu ΔR wyraża się następującą zależnością:

$$-\Delta R \sim R_0^3 \omega^2 C_p, \tag{9}$$

gdzie ω — częstość prądu zmiennego. Zgodnie z równaniem (9) pozorna stała naczynia będzie malała w miarę wzrostu oporu R_0, co właśnie wy-

stępuje w efekcie Parkera. Dla zmniejszenia tego źródła błędów konieczne jest, aby R_0, ω i C_p miały małe wartości; jednak, jak już wykazano, dla zmniejszenia wpływu polaryzacji R_0 i ω powinny mieć wartości jak najwyższe; wobec tego dla wyeliminowania efektu Parkera pojemność bocznikująca C_p powinna być jak najmniejsza. Ponieważ główną rolę w powstawaniu tej pojemności gra boczna rurka, służąca do napełniania części naczynia o przeciwnych biegunach (por. rys. 13,I), powinny się one znajdować możliwie jak najdalej od siebie. Tak zbudowane są naczynia, które stosowali Bollinger i Jones (rys. 14); im szersza jest rurka i im mniejsza odległość między elektrodami, tym mniejsza jest stała naczynia. Naczynia te nie wykazują dostrzegalnego efektu Parkera, ich stałe nie zależą, w dużym zakresie, od używanych częstości prądu zmiennego i od oporu elektrolitu.



14. Naczynia do dokładnych pomiarów przewodnictwa.

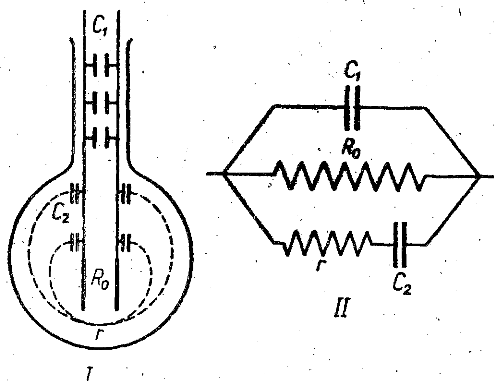
Efekt Parkera nie występuje w naczyniach o kształcie kolby; mają one jednak inne wady, powodujące pewne błędy, jak to wykazał Shedlovsky [4].

W naczyniu przedstawionym schematycznie na rysunku 15,I opór rzeczywisty roztworu między elektrodami wynosi R_0, oprócz tego występuje tu pojemność C_1 między znajdującą się nad cieczą częścią rurek doprowadzających prąd oraz pojemność C_2 i szeregowo połączony z nią opór r między zanurzonymi w cieczy częściami tych rurek; równoważny schemat elektryczny wyobraża rysunek 15,II. Po włączeniu takiego naczynia do jednej z gałęzi mostka Wheatstone'a należy w celu osiągnięcia równowagi włączyć do przeciwległej gałęzi mostka pojemność C równolegle do oporu R (patrz str. 46). Na podstawie teorii prądu zmiennego, zakładając, że r jest proporcjonalne do R_0 i oznaczając stały stosunek $\frac{r}{R_0}$ literą a, można wyprowadzić następujące równanie:

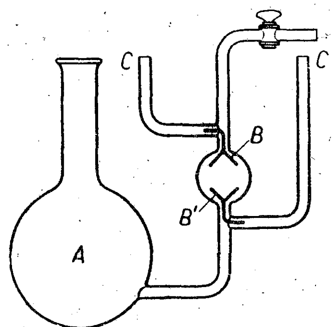
$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_0}\left(1 + \frac{1}{a} - \frac{1}{a^3\,\omega^2\,C_2^2 R^2} + \ldots\right). \qquad (10)$$

Jeżeli zatem naczynie zrównoważone jest oporem i pojemnością włączonymi równolegle, to bocznikowanie części prądu przechodzącego przez

naczynie samą pojemnością C_1 nie spowoduje żadnego błędu, ponieważ wielkość C_1 nie występuje w równaniu (10). Z drugiej strony, prądy pasożytnicze, powstające w obwodzie z włączoną szeregowo pojemnością i oporem, tj. r i C_2, będą powodowały błędy, ponieważ opór pozorny R będzie



15. Opory i pojemności występujące w naczyniu o kształcie kolby.



16. Naczynie Shedlovskiego do pomiaru oporu elektrolitu.

się różnił od oporu rzeczywistego R_0. Aby usunąć prądy pasożytnicze, a zachować jednocześnie zalety naczyń o kształcie kolby podczas pomiarów w szeregu roztworów o rozmaitych stężeniach, Shedlovsky skonstruował naczynie przedstawione na rysunku 16. Znajdujący się w kolbie roztwór badany przetłacza się gazem przez boczną rurkę do części z elektrodami B i B'; platynowe perforowane elektrody w kształcie stożków są wtopione w ścianki bańki, a rurki doprowadzające prąd C i C' są oddalone od siebie dla zmniejszenia powstającej między nimi pojemności. Naczynie Shedlovskiego stosuje się do dokładnego oznaczania przewodnictwa rozcieńczonych roztworów elektrolitów mocnych.

Kontrola temperatury. Współczynnik temperaturowy przewodnictwa elektrolitów ma dosyć wysoką wartość i wynosi około 2% na 1°C; dla osiągnięcia dokładności 0,02%, potrzebnej w precyzyjnych pomiarach, temperaturę należy ustalać w granicach 0,01°C. Nie poleca się stosowania wody w termostacie, ponieważ ma ona znaczne przewodnictwo, co powoduje możliwość upływu prądu i staje się przyczyną błędów w pomiarach, jak to wykazano poprzednio. Dlatego jako ciecz termostatową należy stosować olej parafinowy nie przewodzący prądu.

Konstrukcja mostka prądu zmiennego. Warunek równowagi mostka Wheatstone'a, określony równaniem (7), stosuje się do prądu zmiennego

tylko wtedy, jeżeli R_1, R_2, R_3 i R_4 są zwykłymi oporami. Wydaje się mało prawdopodobne, aby opornice dekadowe były zupełnie pozbawione indukcji i nie miały żadnej pojemności; oprócz tego naczynie pomiarowe i jego rurki doprowadzające przewody są zawsze równoważne oporowi bocznikowanemu przez pojemność. Wskutek tego prądy płynące w 2 gałęziach mostka (R_1 i R_2) nie są w tej samej fazie i nie można dobrać oporów mostka tak, aby dźwięk w telefonie zanikł całkowicie. W większości przypadków można uniknąć tej trudności przez włączenie kondensatora K równolegle z opornicą dekadową R_2, jak to pokazano na str. 46.

Jednak w pomiarach precyzyjnych należy rozpatrzyć to zagadnienie dokładniej. Prawo Ohma w przypadku prądu zmiennego ma postać $E = IZ$, gdzie Z jest oporem pozornym obwodu, tj. $Z^2 = R^2 + X^2$, przy czym wielkość R jest zwykłym oporem omowym, a X — oporem biernym. Wobec tego warunek równowagi mostka Wheatstone'a w przypadku prądu zmiennego ma następującą postać:

$$\frac{I_1 Z_1}{I_2 Z_2} = \frac{I_3 Z_3}{I_4 Z_4}.$$

Jeżeli nie ma upływu prądu z obwodu mostka do ziemi i z jednych części mostka do innych oraz jeżeli między gałęziami mostka nie występuje indukcja wzajemna, to $I_1 = I_2$ i $I_3 = I_4$, a więc

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{Z_3}{Z_4} \tag{11}$$

w przypadku równowagi mostka.

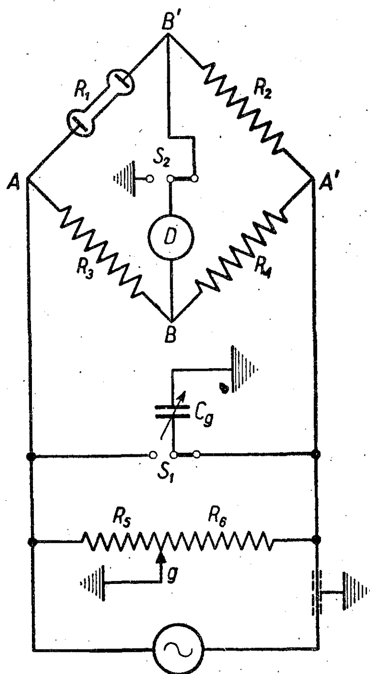
Jeżeli zostaną spełnione podane warunki równowagi mostka Wheatstone'a dla prądu zmiennego, to nie będą zrównoważone zwykłe opory, lecz opory pozorne. W celu zrównoważenia oporów, tj. aby $\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}$, gdy $\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{Z_3}{Z_4}$, powinny być spełnione następujące warunki:

$$\frac{X_1}{R_1} = \frac{X_2}{R_2} \quad \text{i} \quad \frac{X_3}{R_3} = \frac{X_4}{R_4}. \tag{12}$$

Stosunek $\frac{X}{R}$ dla dowolnego odcinka obwodu prądu zmiennego jest równy $\operatorname{tg}\Theta$, gdzie Θ jest kątem fazowym między natężeniem i napięciem w danym przewodniku. Aby warunek dotyczący zwykłych oporów omowych w schemacie mostka Wheatstone'a [równanie (7)] stosował się dla prądu zmiennego, powinny być zachowane następujące warunki: a) nie powinno być upływów prądu, b) kąty fazowe w obu parach przylegających gałęzi mostka powinny być jednakowe.

Warunki te są zachowane w skonstruowanym przez Jonesa i Josephsa [5] mostku do pomiarów przewodnictwa elektrolitów, zasilanym prądem zmiennym; do wypełnienia drugiego warunku gałęzie R_3 i R_4 (patrz rys. 8) powinny mieć w miarę możności identyczny opór i konstrukcję, aby wartości oporu biernego, który powinien być jak najmniejszy, były możliwie te same. W ten sposób osiąga się równość wartości $\frac{X_3}{R_3}$ i $\frac{X_4}{R_4}$. Należy zauważyć, że jeśli zastosuje się w mostku prosty drut, to warunek ten jest spełniony automatycznie. Opór bierny naczynia pomiarowego, tj. X_1, powinien być mały, a ponieważ nie można go usunąć w zupełności, musi być zrównoważony zmiennym kondensatorem, włączonym równolegle z opornicą R_2; w ten sposób można dojść do zrównania $\frac{X_1}{R_1}$ i $\frac{X_2}{R_2}$.

Podczas pomiaru przewodnictwa często uziemia się oddzielne części obwodu mostka, aby minimum natężenia dźwięku w słuchawce było wyraźniejsze; jeżeli przy tym nie przestrzega się specjalnej ostrożności, może to być powodem upływu prądu do ziemi. Słuchawka powinna mieć potencjał ziemi, ponieważ w innym przypadku pojemność, powstająca między cewkami słuchawki i człowiekiem prowadzącym pomiar, spowoduje upływ prądu. Inne powody upływów są związane z zastosowaniem generatora lampowego i wzmacniacza oraz z różnymi niezrównoważonymi pojemnościami w stosunku do ziemi itd.



17. Mostek Jonesa i Josephsa.

Rysunek 17 przedstawia schemat specjalnej metody uziemiania, zaproponowanej przez Jonesa i Josephsa. Zasadnicza część obwodu mostka, podobnie jak i w schemacie na rys. 8, składa się z oporów R_1, R_2, R_3 i R_4. Opory R_5 i R_6 z ruchomym stykiem g i kondensator o zmiennej pojemności C_g są układem uziemiającym, który jest zmodyfikowanym układem Wagnera. Kondensator C_g łączy się przez wyłącznik S_1 z A lub z A', w zależności od tego, w którym z tych układów otrzymuje się lepsze wyniki. Początkowo mostek równoważy się jak zwykle, dobierając odpowiednią wartość R_2, a następnie słuchawkę D

rozłącza się z B' i uziemia przez przełącznik S_2*. Położenie styku g i pojemność kondensatora C_g zmienia się, dopóki nie stwierdzi się minimum natężenia dźwięku w słuchawce; wtedy B osiąga potencjał ziemi. Potem przełącznik S_2 ustawia się w położeniu wyjściowym i znów dobiera się R_2 dla zrównoważenia mostka. Jeżeli dostrzega się wyraźną różnicę w porównaniu z poprzednio otrzymaną wartością, telefon należy uziemić powtórnie, dobrać g oraz C_g i ponownie zrównoważyć mostek.

Ekranowanie mostka prądu zmiennego. W celu usunięcia elektrostatycznego oddziaływania na siebie poszczególnych części mostka oraz wyeliminowania wpływów zewnętrznych często umieszcza się uziemione ekrany metalowe między rozmaitymi częściami mostka albo takimi ekranami otacza się cały mostek. Stwierdzono jednak, że taki sposób ekranowania, usuwając źródła jednego rodzaju błędów, może powodować inne, jeszcze większe błędy wskutek powstania pojemności pomiędzy osłoną a mostkiem; zaleca się więc raczej ekranowanie zewnętrznego źródła zakłóceń niż samego mostka. Według S h e d l o v s k i e g o [6] ekranowanie poszczególnych części mostka bywa niesymetryczne i prowadzi do powstawania niezrównoważonych pojemności między mostkiem a ziemią; oprócz tego zauważono, że nie zawsze udaje się ekranować zewnętrzne źródło zakłóceń. W związku z tym skonstruowano mostek, w którym oddzielne gałęzie każdej pary oporów ekranowano symetrycznie, przy tym ekran osłaniający naczynie pomiarowe i zmienny opór R_2 łączono z ziemią, a ekrany oporów R_3 i R_4 pozostawiano nie uziemione. Przewodniki, łączące generator i detektor z mostkiem też ekranowano i uziemiano. W ten sposób eliminuje się oddziaływanie elektrostatyczne między poszczególnymi gałęziami mostka i wpływ zakłóceń z zewnątrz. Za pomocą specjalnego podwójnego kondensatora o zmiennej pojemności, włączonego równolegle do R_1 i R_2, można skompensować wartości oporu biernego w tych gałęziach i otrzymać wyraźne minimum natężenia dźwięku, przy czym spełniony jest wtedy warunek równości stosunków $\frac{R_1}{R_2}$ i $\frac{R_3}{R_4}$. Mostek ekranowany ma przewagę nad nie ekranowanym, zwłaszcza wtedy, gdy zakłócenia zewnętrzne są znaczne.

Przyrządzanie rozpuszczalnika; woda do oznaczania przewodnictwa. Woda destylowana źle przewodzi elektryczność, jednak na skutek obecności zanieczyszczeń takich, jak np. amoniak, CO_2 i ślady rozpuszczonych substancji stałych, wymywanych ze ścianek naczynia oraz z powietrza

* Należy tu również dobrać odpowiednią wartość pojemności kondensatora włączonego równolegle (nie pokazanego na rysunku), jak to już opisano (patrz również str. 46 i rys. 9).

i pyłu, wykazuje ona przewodnictwo wystarczające do wywierania znacznego wpływu na wyniki pomiarów w dokładnych badaniach. To źródło błędów ma szczególnie duże znaczenie w przypadku pomiarów w roztworach rozcieńczonych albo w roztworach słabych elektrolitów, ponieważ wtedy przewodnictwo wody ma taki sam rząd wielkości jak przewodnictwo elektrolitu. Jeżeliby przewodnictwo rozpuszczalnika sumowało się zwyczajnie z przewodnictwem roztworu elektrolitu, to można by w stosunkowo prosty sposób wprowadzić odpowiednią poprawkę. W takim przypadku można byłoby obliczyć przewodnictwo roztworu elektrolitu przez odjęcie wartości przewodnictwa rozpuszczalnika od wartości sumarycznego przewodnictwa roztworu; sposób ten jednak da się zastosować jedynie do niektórych substancji rozpuszczonych. W większości przypadków domieszki znajdujące się w wodzie mogą wpływać na dysocjację elektrolitu (lub odwrotnie); oprócz tego w roztworze mogą zachodzić różne reakcje chemiczne. Na skutek tego przewodnictwo roztworu nie będzie równe sumie przewodnictw składników. Należy zatem używać wody w miarę możności jak najlepiej oczyszczonej od domieszek; taka woda nosi nazwę wody do oznaczania przewodnictwa elektrolitów.

Najczystszą wodę otrzymali Kohlrausch i Heydweiller (1894) stosując 42-krotną destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Przewodnictwo właściwe tej wody wynosiło $0{,}043\cdot 10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}$ w temperaturze 18°C*. Przyrządzenie wody o tak wysokim stopniu czystości jest bardzo uciążliwe; natomiast tzw. „ultra czystą" wodę o przewodnictwie od 0,05 do $0{,}06\cdot 10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}$ w temperaturze 18°C można otrzymać bez specjalnych trudności [7]. Przede wszystkim należy usunąć dwutlenek węgla, co można osiągnąć dwoma sposobami:

1) przez chłodnicę, w której następuje skroplenie pary destylatu, przepuszcza się silny strumień czystego powietrza;

2) w chłodnicy skrapla się tylko nieznaczną część pary otrzymanej podczas ogrzewania wody destylowanej, a domieszki gazowe są unoszone przez nie skroploną parę.

Ultra czysta woda zachowuje swe niskie przewodnictwo jedynie w przypadku zupełnego niestykania się z powietrzem; jednak taka woda potrzebna jest jedynie do specjalnych celów, a zazwyczaj stosuje się wodę

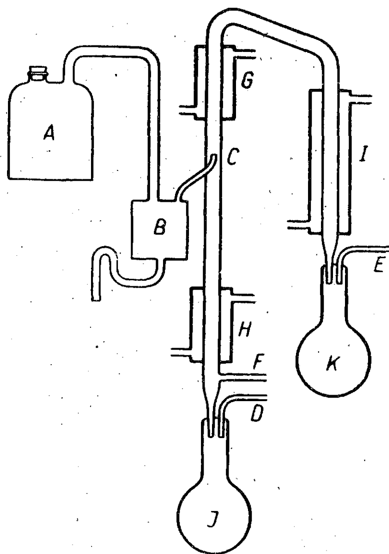
---

* Przewodnictwo właściwe zupełnie czystej wody, obliczone z iloczynu jonowego wody i wartości przewodnictwa jonów H^+ i OH^- w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim (patrz str. 400), powinno wynosić $0{,}038\cdot 10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}$ w temperaturze 18°C.

[Ostatnio bardzo czystą wodę o przewodnictwie właściwym $\varkappa = 3{,}9\cdot 10^{-8}\Omega^{-1}cm^{-1}$ w temperaturze 18°C otrzymali: W. Tomassi, W. Jodzewicz, A. Houwalt, *Roczniki Chem.* 28, 499 (1954) (przyp. tłum.)].

będącą w stanie równowagi z dwutlenkiem węgla z powietrza. Otrzymana w ten sposób woda o przewodnictwie właściwym $0{,}8 \cdot 10^{-6}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ wystarcza zupełnie w większości pomiarów przewodnictwa.

Poniżej podano krótki opis otrzymywania wody [8] o przewodnictwie właściwym $0{,}8 \cdot 10^{-6}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Metoda ta wykorzystuje oba sposoby oczyszczania wody: prądem czystego powietrza i przez częściową kondensację. Kocioł *A* o pojemności 20 l wykonuje się z miedzi (rys. 18), a resztę elementów — z czystej cyny lub miedzi cynowanej. Do kotła wlewa się wodę destylowaną, zawierającą wodorotlenek sodowy i nadmanganian potasowy; para wodna przedostaje się do łapacza kropel *B*, a następnie — do rurki *C*. Przez wlot *F* do rurki wchodzi czyste powietrze, zasysane pompką wodną połączoną z rurkami *D* i *E* i wywołującą rozrzedzenie około 20 cm słupa wody. Chłodnicę *G* utrzymuje się w temperaturze 80°C powodując w ten sposób kondensację tylko około 50% ilości wody w chłodnicy *H*; najczystszą wodę zbiera się w kolbie *I* ze szkła Pyrex, a w kolbie *K* otrzymuje się w większej ilości wodę o niższej jakości*.



18. Aparatura do otrzymywania wody do pomiarów przewodnictwa.

Do zwykłych prac laboratoryjnych nadaje się woda o przewodnictwie $1{,}0 \cdot 10^{-6}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ w temperaturze 18°C; wodę taką można otrzymać przez destylację wody dobrze przedestylowanej z dodatkiem małej ilości nadmanganianu potasowego albo roztworu Nesslera. Do destylacji używa się kolby z chemicznie odpornego szkła. Parę skrapla się albo w chłodnicy z takiego szkła, albo w chłodnicy cynowej. Jeżeli w zestawie znajdują się korki, należy je owinąć folią cynową dla uniknięcia bezpośredniego zetknięcia z wodą lub parą.

Rozpuszczalniki niewodne należy oczyszczać przez dokładną destylację, przy czym trzeba zwrócić szczególną uwagę na usunięcie śladów wilgoci. Wartości przewodnictwa roztworów wodnych różnią się znacznie od wartości przewodnictwa roztworów niewodnych tych samych substancji; oprócz tego w pewnych przypadkach, zwłaszcza gdy roztwór elektrolitu zawiera jony wodorowe, wodorotlenowe lub alkoksylowe, już niewielkie

* Wszystkie elementy zestawu powinny być z sobą stopione albo połączone szlifami (przyp. red. wydania rosyjskiego).

ilości wody wywierają silny wpływ na przewodnictwo. Dlatego należy uważać, aby do roztworu nie dostała się woda oraz dwutlenek węgla i amoniak z powietrza.

Poprawki uwzględniające przewodnictwo rozpuszczalnika. Wielkość poprawki uwzględniającej przewodnictwo rozpuszczalnika zależy od natury elektrolitu [9]. Chociaż w tej sprawie nie wszyscy badacze są zupełnie zgodni, przyjmuje się ogólnie następujące wnioski. Jeżeli substancja rozpuszczona jest solą obojętną, tj. solą mocnego kwasu i mocnej zasady, nie wywiera ona większego wpływu na dysocjację i przewodnictwo kwasu węglowego, będącego głównym zanieczyszczeniem wody. W tym przypadku od wartości przewodnictwa roztworu należy odjąć wartość przewodnictwa rozpuszczalnika. W przypadku tych elektrolitów rodzaj wody użytej do pomiarów przewodnictwa nie odgrywa roli. Mówiąc ściśle, zmiana stężenia jonów, uwarunkowana obecnością soli w roztworze, wpływa w pewnym stopniu na przewodnictwo kwasu węglowego; jeżeli jednak poprawka uwzględniająca przewodnictwo wody stanowi jedynie nieznaczną część całkowitego przewodnictwa, jak np. w przypadku roztworów soli obojętnych o stężeniu ponad 10^{-3}n, to wpływ ten można pominąć. Jednak do pomiarów w roztworach bardziej rozcieńczonych poleca się używanie bardzo czystej wody i zabezpieczenie się przed dostępem dwutlenku węgla.

Sole słabych zasad albo słabych kwasów ulegają w roztworach wodnych hydrolizie (patrz rozdz. XI), przy czym roztwory te zachowują się tak, jak gdyby zawierały nadmiar mocnego kwasu albo mocnej zasady. Zgodnie z prawem działania mas obecność mocnego kwasu obniża dysocjację słabszego kwasu, tak że rzeczywiste przewodnictwo wody uwarunkowane przede wszystkim obecnością kwasu węglowego wtedy maleje. A więc w przypadku soli słabej zasady i mocnego kwasu poprawka uwzględniająca przewodnictwo wody powinna być nieco mniejsza niż wartość przewodnictwa wody. Dla roztworów soli słabego kwasu i mocnej zasady, mających odczyn alkaliczny, wartość poprawki jest nieokreślona, jednak w literaturze opisano metody obliczania tej poprawki, oparte na założeniu, że w wodzie znajduje się kwas węglowy [10]. Przy użyciu bardzo czystej wody można zazwyczaj zaniedbać poprawkę uwzględniającą przewodnictwo rozpuszczalnika, pod warunkiem że roztwór nie jest zbyt rozcieńczony.

Jeżeli badany roztwór elektrolitu jest roztworem mocnego kwasu o stężeniu wyższym niż 10^{-4}n, to dysocjacja słabego kwasu węglowego zostaje tak znacznie cofnięta, że można pominąć jego udział w przewodnictwie całkowitym. W tych warunkach można nie wnosić poprawki, co najwyżej można odjąć od sumarycznego przewodnictwa wartość przewod-

nictwa czystej wody, tj. $0{,}04 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1}$ w zwykłej temperaturze. Jeżeli stężenie mocnego kwasu jest niższe niż 10^{-4}n, należy wprowadzić małą poprawkę, której wartość można obliczyć na podstawie stałej dysocjacji kwasu węglowego.

Przewodnictwo właściwe 10^{-4}n roztworu mocnego kwasu, tj. roztworu o najmniejszym stężeniu, przy którym można jeszcze pominąć poprawkę uwzględniającą przewodnictwo rozpuszczalnika, wynosi około $3{,}5 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} cm^{-1}$. W przypadku słabych kwasów można również nie wprowadzać poprawki, jeżeli ich przewodnictwo właściwe przekracza tę wartość. Dla bardziej rozcieńczonych roztworów poprawkę można obliczyć we wskazany sposób.

W przypadku roztworów zasad poprawka, która uwzględnia przewodnictwo rozpuszczalnika i którą należy wprowadzić do wyników pomiarów, jest zupełnie nieokreślona. Częściowe zobojętnienie kwasu węglowego zawartego w wodzie prowadzi do o b n i ż e n i a przewodnictwa i dlatego poprawkę należy raczej d o d a w a ć, a nie odejmować. Proponowano wprawdzie pewną metodę obliczania wartości tej poprawki, jednak do badania przewodnictwa roztworów zasad najlepiej jest używać bardzo czystej wody.

Dla rozpuszczalników niewodnych z grupą wodorotlenową, np. dla alkoholi, poprawki powinny przypuszczalnie być podobne do poprawek stosowanych dla wody; dla innych rozpuszczalników poprawka będzie zależała od ich specyficznych własności. Ogólnie biorąc, rozpuszczalnik powinien być możliwie jak najczystszy, aby ewentualna poprawka była mała; jak już podano, należy skrupulatnie unikać dostępu wilgoci z powietrza, dwutlenku węgla i amoniaku. Ponieważ przewodnictwo czystych rozpuszczalników nie zawierających grup wodorotlenowych: acetonu, acetonitrylu, nitrometanu itd. jest bardzo małe, więc zazwyczaj wtedy poprawkę można pominąć.

Przygotowywanie roztworów. Podczas seryjnych pomiarów przewodnictwa roztworów danego elektrolitu zazwyczaj przede wszystkim oznacza się przewodnictwo wody. Niektórzy autorzy polecają kolejność oznaczeń rozpoczynającą się od najbardziej stężonego roztworu w celu zmniejszenia możliwych błędów spowodowanych adsorpcją substancji rozpuszczonej z bardziej rozcieńczonych roztworów na rozdrobnionej czerni platynowej. Natomiast w przypadku zastosowania naczyń w kształcie kolby, napełnia się je z początku znaną ilością czystego rozpuszczalnika, a następnie dopełnia z biurety małymi porcjami stężonego roztworu elektrolitu o znanym stężeniu. Stosując inne typy naczyń należy przyrządzać osobno roztwory do każdego oznaczenia; jeżeli substancja rozpuszczona ma stosunkowo małą rozpuszczalność, można się posługiwać tylko tą metodą.

Metody pomiaru przewodnictwa za pomocą prądu stałego. W niektórych pracach, mających na celu pomiary przewodnictwa, stosowano prąd stały i elektrody niepolaryzujące się; jako elektrod używano Hg/Hg_2Cl_2 w roztworach chlorków, Hg/Hg_2SO_4 — w roztworach siarczanów i elektrod wodorowych — w roztworach kwaśnych*.

Stosowano dwie główne metody:

1. Prąd stały płynie między dwiema dowolnymi elektrodami, a w oznaczonych miejscach roztworu umieszcza się dwie jednakowe, niepolaryzujące się elektrody i mierzy spadek potencjału między nimi. Natężenie prądu oblicza się z oznaczonej wartości napięcia między dwoma końcami włączonego do obwodu przewodnika o znanym dokładnie oporze. Znając różnicę potencjałów między dwiema niepolaryzującymi się elektrodami i natężenie płynącego prądu można obliczyć bezpośrednio z prawa Ohma opór objętości roztworu, zawartej między tymi elektrodami.

2. Prąd stały wprowadza się w zwykły sposób do roztworu przez niepolaryzujące się elektrody i oznacza opór roztworu elektrolitu za pomocą mostka Wheatstone'a. Jako detektor stosuje się czuły galwanometr lusterkowy. Ponieważ w przypadku prądu stałego nie występuje zjawisko indukcji i nie powstaje pojemność oraz nie ma upływów prądu, więc nie trzeba stosować specjalnych środków ostrożności w celu ich usunięcia [11].

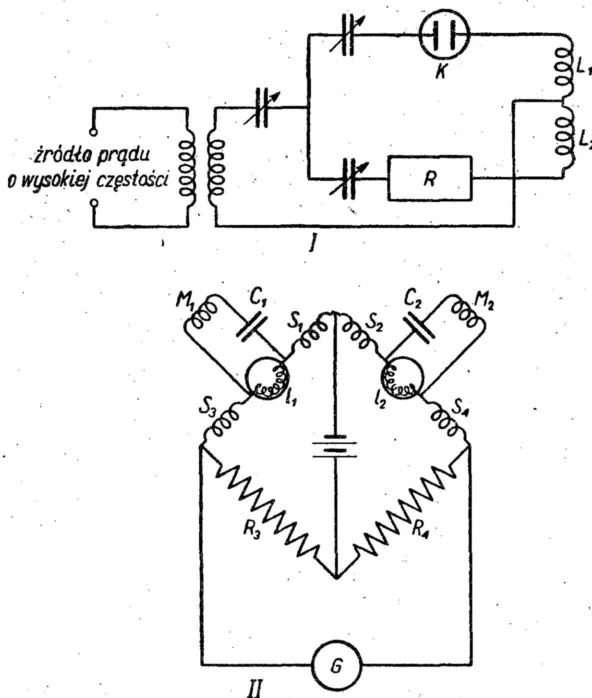
Naczynia używane do pomiarów przewodnictwa za pomocą prądu stałego różnią się znacznie od opisanych poprzednio naczyń do pomiarów za pomocą prądu zmiennego. Konstrukcja ich nie ma specjalnego znaczenia; są to zazwyczaj poziome rurki, w których znajdują się elektrody umieszczone na obu końcach lub w określonych miejscach pośrednich. Stałą naczynia określa się albo mierząc objętość rurki, przez wypełnienie jej rtęcią, albo za pomocą roztworu elektrolitu o dokładnie znanym przewodnictwie. Należy zauważyć, że wyniki, o ile możliwe jest otrzymanie ich obiema metodami, tj. za pomocą prądu zmiennego i stałego, wykazują bardzo dobrą zgodność; wypływa stąd wniosek, że zastosowanie prądu zmiennego nie powoduje żadnych związanych z tym błędów. Wadą metody pomiaru za pomocą prądu stałego jest ograniczone jej zastosowanie, a mianowicie jest ona użyteczna tylko dla takich roztworów elektrolitów, dla których można dobrać niepolaryzujące się elektrody.

W celu wykonania pomiaru oporu roztworów o bardzo małym oporze właściwym stosuje się następującą prostą metodę [12]: przez roztwór o oporze większym niż 100 000 Ω przepuszcza się prąd z baterii akumulatorów o SEM około 150 V; natężenie prądu mierzy się za pomocą kali-

* Własności tych elektrod będą lepiej zrozumiałe po zapoznaniu się z treścią rozdziału IV.

browanego czułego galwanometru lusterkowego. Znając przyłożone napięcie i natężenie prądu można z prawa Ohma obliczyć opór. Ponieważ przyłożone napięcie jest duże w porównaniu z SEM polaryzacji, więc błąd związany z polaryzacją jest bardzo mały; oprócz tego, ponieważ przez roztwór płynie bardzo słaby prąd, można pominąć wpływ elektrolizy i ogrzewania.

Oznaczanie przewodnictwa w przypadku wysokiego napięcia i wysokiej częstości. Pomiar przewodnictwa roztworów elektrolitów za pomocą prądu zmiennego o bardzo dużej częstości albo o wysokim napięciu stał się szczególnie interesujący w związku z współczesnymi teoriami roz-



19. Mostek z bareterami.

tworów elektrolitów. W tych granicznych warunkach nie da się zastosować zwykłego mostka Wheatstone'a i w związku z tym opracowano inne metody pomiaru. Główną trudność sprawia określenie położenia równowagi mostka; wykazano, że najodpowiedniejszy do tego celu jest „mostek bareterowy". Rysunek 19,II przedstawia jeden z typów takiego mostka; jest to właściwie mostek Wheatstone'a. Jedna z gałęzi zawiera samoindukcje S_1 i S_3 oraz małą lampę bareterową l_1 z cienkim włóknem; równolegle do baretera włączona jest samoindukcja M_1 i kondensator C_1. Druga gałąź mostka zawiera samoindukcje S_2 i S_4 oraz bareter l_2, który powinien

być identyczny z l_1; bareter ten jest również bocznikowany przez samoindukcję M_2 i kondensator C_2. Dwie pozostałe gałęzie mostka stanowią zmienne opory R_3 i R_4. Stałe napięcie doprowadza się do mostka z baterii prądu stałego. Jako instrument zerowy służy galwanometr *G*. Indukcja włączona szeregowo z galwanometrem nie dopuszcza do przepływu przezeń prądów indukowanych. Na początku pomiaru dobiera się opory R_3 i R_4 tak, aby mostek osiągnął równowagę.

Rysunek 19,I przedstawia układ do pomiaru oporu roztworu. Naczynie pomiarowe *K* i zmienny opór *R* są powiązane z obwodem bareterowym przez samoindukcje L_1 i L_2. Prąd o wysokiej częstości albo o wysokim napięciu nakłada się na obwód główny, przy czym prądy indukowane płyną w mostku tylko do bareterów l_1 i l_2, ponieważ samoindukcje S_1 — S_3 i S_2 — S_4 nie pozwalają na przepływ tych prądów do pozostałych części mostka. Działanie cieplne tych prądów powoduje zmianę przewodnictwa bareterów i, jeżeli przez L_1 i L_2 płyną prądy o niejednakowym natężeniu, równowaga mostka zostaje naruszona. Wtedy dobiera się taki opór *R*, aby osiągnąć równowagę po włączeniu prądu w obwodzie głównym. Następnie naczynie *K* zastępuje się cechowanym oporem zmiennym i zachowując stałe *R* zmienia się ten opór do chwili osiągnięcia równowagi; wtedy wartość tego oporu jest równa wartości oporu naczynia z roztworem *K* [13].

Wyniki pomiarów przewodnictwa. Przytoczone dalej wyniki odnoszą się do pomiarów wykonanych przy użyciu prądów zmiennych o niezbyt wysokiej częstości i o nieużym napięciu, tj. częstości 1000 do 4000 okresów/sek i napięciu paru woltów na cm. W tych warunkach, jeżeli nie ma polaryzacji, przewodnictwo elektrolitu nie zależy ani od napięcia (prawo Ohma jest zachowane), ani od częstości. Mierzoną własnością roztworu o danym stężeniu jest przewodnictwo właściwe, wielkość ta jednak nadaje się w mniejszym stopniu do porównań niż przewodnictwo równoważnikowe; ono właśnie jest miarą zdolności przewodzenia elektryczności przez jony, powstałe z 1 gramorównoważnika elektrolitu w roztworze o danym stężeniu, i stale stosuje się w badaniach elektrochemicznych. Przewodnictwo równoważnikowe oblicza się ze zmierzonego przewodnictwa właściwego według równania (5).

W literaturze opublikowano wiele prac z dziedziny pomiarów przewodnictwa, wykonanych z rozmaitą dokładnością; najpewniejsze dane dla wodnych roztworów niektórych elektrolitów w temperaturze 25°C podano w tablicy 8, przy czym stężenia wyrażono w gramorównoważnikach na litr [14].

Z przytoczonych danych widać, że przewodnictwo równoważnikowe, tj. zdolność przewodzenia elektryczności przez jony w roztworze zawierającym jeden gramorównoważnik dowolnego elektrolitu, rośnie ze spad-

Tablica 8

Przewodnictwo równoważnikowe w temperaturze 25°C, $\Omega^{-1}cm^2$

Roztwór / Stężenie	HCl	KCl	NaJ	NaOH	$AgNO_3$	$\frac{1}{2}BaCl_2$	$\frac{1}{2}NiSO_4$	$\frac{1}{3}LaCl_3$	$\frac{1}{4}K_4Fe(CN)_6$
0,0005	422,74	147,81	125,36	246	131,36	135,96	118,7	139,6	—
0,001	421,36	146,95	124,25	245	130,51	134,34	113,1	137,0	167,24
0,005	415,80	143,55	121,25	240	127,20	128,02	93,2	127,5	146,09
0,01	412,00	141,27	119,24	237	124,76	123,94	82,7	121,8	134,83
0,02	407,24	138,34	116,70	233	121,41	119,09	72,3	115,3	122,82
0,05	399,09	133,37	112,79	227	115,24	111,48	59,2	106,2	107,70
0,10	391,32	128,96	108,78	221	109,14	105,19	50,8	99,1	97,87

kiem stężenia i w bardzo rozcieńczonych roztworach zbliża się do pewnej wartości granicznej; wielkość tę nazywa się *przewodnictwem równoważnikowym w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim* lub przewodnictwem granicznym i oznacza się symbolem Λ_0.

Przeanalizowanie wyników pomiarów przewodnictwa szeregu różnych roztworów elektrolitów wykazuje, że zmiana przewodnictwa równoważnikowego w zależności od zmiany stężenia zależy w większym stopniu od typu elektrolitu niż od jego natury. Dla mocnych jedno-jednowartościowych elektrolitów, tj. takich elektrolitów, które mają anion i kation jednowartościowy, jak np. kwas solny, wodorotlenki i sole chlorowcowe metali alkalicznych, spadek przewodnictwa równoważnikowego w miarę wzrostu stężenia jest niezbyt duży. Jednak w miarę wzrostu wartościowości jonów spadek ten jest coraz wyraźniejszy; widać to z rysunku 20, na którym przedstawiono zależność przewodnictwa równoważnikowego od stężenia w przypadku chlorku potasowego (typowego mocnego jedno-jednowartościowego elektrolitu) i siarczanu niklawego (elektrolitu dwu-dwuwartościowego). Elektrolity o przejściowym typie wartościowości, np. siarczan potasowy (elektrolit jedno-dwuwartościowy) i chlorek barowy (elektrolit dwu-jednowartościowy), mają pod tym względem własności pośrednie.

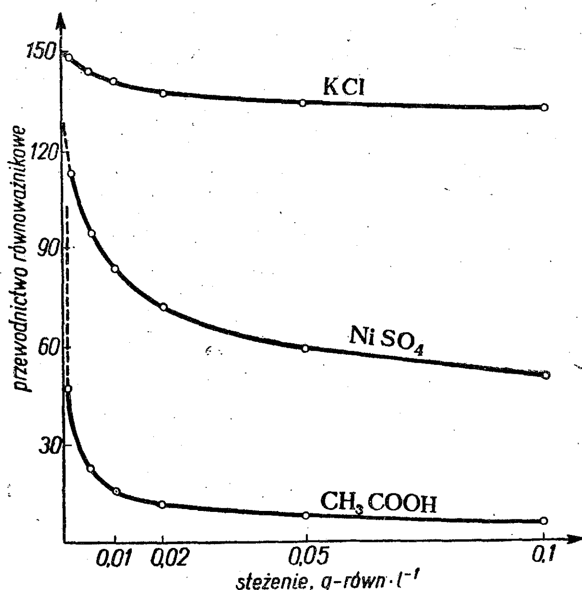
Tablica 9

Przewodnictwo równoważnikowe kwasu octowego w temperaturze 25°C

Stężenie, n	0,0001	0,001	0,005	0,01	0,02	0,05	0,10
Λ, $\Omega^{-1}cm^2$	131,6	48,63	22,80	16,20	11,57	7,36	5,20

Wszystkie substancje, wymienione w tablicy 8, są mocnymi albo dosyć mocnymi elektrolitami; natomiast elektrolity słabe, np. słabe kwasy i zasady, wykazują zupełnie inne własności. Tablica 9 podaje dane dla typowego słabego elektrolitu — kwasu octowego w temperaturze 25°C.

Jak widać z tej tablicy, w przypadku wyższych stężeń przewodnictwo równoważnikowe jest bardzo niskie, co jest charakterystyczne dla słabych elektrolitów, lecz w bardziej rozcieńczonych roztworach przewodnictwo znacznie wzrasta. Z innych danych wiadomo, że graniczne przewodnictwo



20. Przewodnictwo różnych typów elektrolitów.

równoważnikowe kwasu octowego wynosi 390,7 $\Omega^{-1}cm^2$ w temperaturze 25°C; zatem przewodnictwo rośnie z 131,6 do 390,7 $\Omega^{-1}cm^2$, gdy stężenie roztworu maleje bardziej niż do 10^{-4} gramorównoważników na litr. Przedstawioną na rysunku 20 krzywą zależności przewodnictwa równoważnikowego kwasu octowego od stężenia można uważać za charakterystyczną dla słabych elektrolitów. Jak wykazano w rozdziale I, nie można przeprowadzić wyraźnego podziału elektrolitów na klasy; krzywa zależności przewodnictwa równoważnikowego od stężenia dla elektrolitów średnich, np. dla kwasu trójchlorooctowego, cyjanooctowego i kwasu migdałowego, leży między odpowiednimi krzywymi dla słabych elektrolitów, np. kwasu octowego, i dla stosunkowo mocnych elektrolitów, np. siarczanu niklawego (patrz rys. 20).

Stosunek przewodnictw. Stosunek przewodnictwa równoważnikowego Λ roztworu o danym stężeniu do odpowiedniej wartości w rozcieńcze-

niu nieskończenie wielkim Λ_0* odegrał ważną rolę w rozwoju elektrochemii; stosunek ten nosi nazwę stosunku przewodnictw i oznacza się symbolem α

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}. \tag{13}$$

Arrhenius w swoich obliczeniach, wspomnianych na str. 20, zakładał, że stosunek przewodnictw jest równy stopniowi dysocjacji elektrolitu; co jest słuszne w przybliżeniu w przypadku słabych elektrolitów, lecz nie jest słuszne w przypadku soli oraz mocnych kwasów i zasad. Niezależnie od teoretycznego znaczenia, jakie może mieć stosunek przewodnictw, jest on pożyteczną empiryczną wielkością, ponieważ wskazuje, w jakim stopniu przewodnictwo równoważnikowe roztworu o dowolnym danym stężeniu różni się od wartości granicznej. Zmiana stosunku przewodnictw ze wzrostem stężenia stanowi miarę odpowiedniego zmniejszania się przewodnictwa równoważnikowego. Analogicznie do wspomnianej wyżej zależności zmiany przewodnictwa równoważnikowego ze stężeniem od typu wartościowości elektrolitu powinna występować taka zależność i w przypadku stosunku przewodnictw. Stosunek przewodnictw rozcieńczonych roztworów mocnych elektrolitów, z wyjątkiem roztworów kwasów, rzeczywiście prawie nie zależy od natury elektrolitu; decyduje o nim przede wszystkim typ jego wartościowości. W tablicy 10 podano pewne średnie wartości, otrzymane podczas badania przewodnictwa szeregu elektrolitów w temperaturze pokojowej. Jak wynika z tablicy, stosunek przewodnictw w roztworze o danym stężeniu jest tym mniejszy, im wyższy jest typ wartościowości soli.

Tablica 10

Stosunek przewodnictw i typ wartościowości soli

Typ wartościowości	Stężenie, n		
	0,001	0,01	0,1
Jedno-jedno	0,98	0,93	0,83
Jedno-dwu / Dwu-jedno	0,95	0,87	0,75
Dwu-dwu	0,85	0,65	0,40

Wartości stosunku przewodnictw elektrolitów słabych są znacznie mniejsze, co widać z danych przytoczonych w tablicy 9.

---

* O metodach obliczania wartości granicznej przez ekstrapolację wyników pomiarów przewodnictwa patrz str. 70.

Przewodnictwo równoważnikowe zarówno w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, jak i w roztworze o określonym, skończonym stężeniu, powiększa się z reguły ze wzrostem temperatury. Stosunek przewodnictw natomiast zazwyczaj maleje ze wzrostem temperatury, przy czym zjawisko to występuje tym wyraźniej, im stężenie jest wyższe. Prawidłowość tę potwierdzają przytoczone w tablicy 11 dane dla roztworów chlorku potasowego, zaczerpnięte ze szczegółowych badań Noyesa i jego współpracowników [15]. Stosunek przewodnictw zmniejsza się bardziej dla elektrolitów o wyższym typie wartościowości, zwłaszcza dla elektrolitów słabych. Znane są nieliczne przypadki, gdy stosunek przewodnictw przechodzi przez maksimum w miarę wzrostu temperatury; przypuszczalnie zjawisko to jest uwarunkowane zmianą stopnia dysocjacji stosunkowo słabych elektrolitów.

Tablica 11

Zależność stosunku przewodnictw roztworów chlorku potasowego od temperatury

Temperatura, °C	Stosunek przewodnictw w roztworach o różnych stężeniach	
	0,01n	0,08n
18	0,94	0,87
100	0,91	0,83
150	0,90	0,80
218	0,90	0,77
306	0,81	0,64

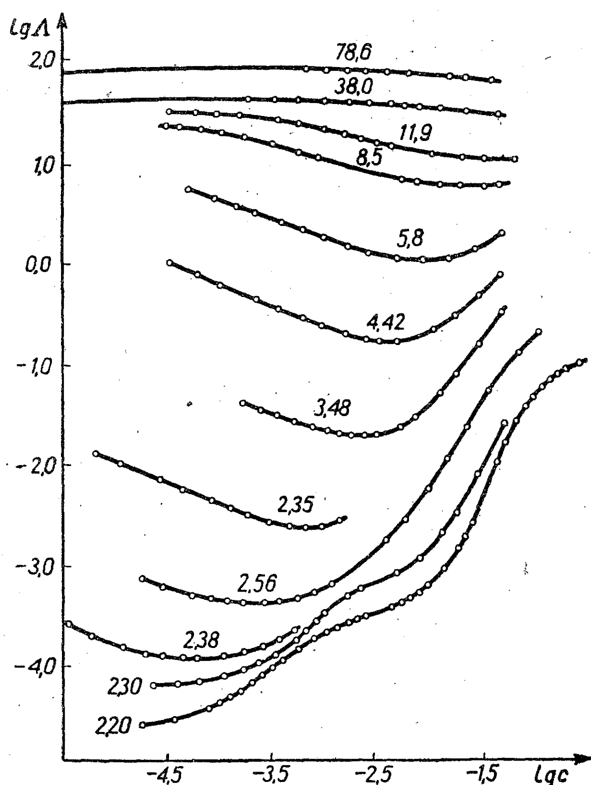
Minima przewodnictwa równoważnikowego. Jeżeli stała dielektryczna ośrodka jest większa od 30, to przewodnictwo roztworów elektrolitów w tym ośrodku podlega zazwyczaj takim samym prawom jak i w roztworach wodnych; obserwowane różnice nie mają zasadniczego znaczenia i z reguły noszą tylko charakter ilościowy. Jednak w rozpuszczalnikach o niskiej stałej dielektrycznej często występują wyraźne anomalia przewodnictwa równoważnikowego. Tak więc np. często stwierdza się, że ze spadkiem stężenia przewodnictwo równoważnikowe maleje, zamiast rosnąć; następnie jednak w roztworze o pewnym stężeniu przechodzi przez minimum, a potem zmienia się w zwykły sposób. Czasami, jak np. w przypadku roztworów jodku potasowego w ciekłym dwutlenku siarki i jodku czteropropyloamonowego w dwuchlorometanie, przewodnictwo równoważnikowe w miarę spadku stężenia przechodzi przez maksimum i minimum.

Zagadnienie minimum przewodnictwa równoważnikowego badał Walden [16], który stwierdził, że istnieje określona zależność między

stężeniem, przy którym to minimum występuje, i stałą dielektryczną rozpuszczalnika. Jeżeli c_{min} oznacza stężenie, odpowiadające minimum przewodnictwa równoważnikowego, a D — stałą dielektryczną ośrodka, to wniosek Waldena przybiera następującą postać:

$$c_{min} = kD^3, \tag{14}$$

gdzie k oznacza stałą dla danego elektrolitu. Z równania tego wynika, że w rozpuszczalnikach o wysokiej stałej dielektrycznej minimum można wykryć dopiero w roztworach o bardzo wysokich stężeniach; jeśliby na-



21. Wpływ stałej dielektrycznej na przewodnictwo.

wet udało się przyrządzić takie roztwory, to w tych warunkach zjawisko to byłoby zakłócone wpływami innych czynników. Później wykażemy, że równanie (14) ma podstawy teoretyczne.

Wpływ stałej dielektrycznej na zależność przewodnictwa równoważnikowego od stężenia wykazały bardzo wyraźnie doświadczenia F u o s s a i K r a u s a [17], przeprowadzone przy użyciu azotanu czteroizoamyloamonowego w temperaturze 25°C; w szeregu mieszanin wody z dwuoksanem stała dielektryczna tych mieszanin zmieniała się w granicach od

78,6 do 2,2. Otrzymane wyniki ilustruje rysunek 21, gdzie nad każdą krzywą podano stałą dielektryczną ośrodka. Ponieważ przewodnictwo i stężenie zmieniają się w bardzo szerokich granicach, w celu otrzymania bardziej zwartego wykresu przedstawiono zależność lg Λ od lg c. Jak wynika z wykresu, w miarę zmniejszania się stałej dielektrycznej spadek przewodnictwa równoważnikowego ze wzrostem stężenia staje się bardziej wyraźny. Gdy stała dielektryczna staje się dostatecznie mała, na krzywych zaczyna występować minimum przewodnictwa; stężenie, przy którym to minimum występuje, zmniejsza się w miarę spadku stałej dielektrycznej zgodnie z prawem Waldena. Teoretyczna interpretacja tych wyników będzie podana w rozdziale V.

Przewodnictwo równoważnikowe w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim. Proponowano szereg metod ekstrapolacji wartości doświadczalnych przewodnictwa równoważnikowego dla określenia jego wartości w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim. W przypadku elektrolitów mocnych większość tych metod opiera się na zastosowaniu wzoru typu

$$\Lambda = \Lambda_0 - ac^n, \tag{15}$$

gdzie Λ — przewodnictwo równoważnikowe roztworu o stężeniu c; a i n — wielkości stałe, przy czym n wynosi w przybliżeniu 0,5 zgodnie z wnioskami współczesnej teorii roztworów elektrolitów. Mając dane doświadczalne dla dostatecznie rozcieńczonych roztworów elektrolitów, można otrzymać zadowalające wartości Λ_0 przedstawiając graficznie przewodnictwo równoważnikowe jako funkcję pierwiastka kwadratowego ze stężenia i następnie ekstrapolując liniowo do stężenia zerowego. Ostatnie dokładne badania wykazują, że jest wątpliwe, aby równanie (15) przedstawiało w pełny sposób zależności przewodnictwa równoważnikowego od stężenia w dużym zakresie stężeń. Żadnej z prostych metod ekstrapolacji nie można uważać za całkowicie zadowalającą. Lepsza jest metoda [18] oparta na równaniu Onsagera (patrz str. 114)

$$\Lambda = \Lambda_0' - (A + B\Lambda_0')\sqrt{c},$$

skąd

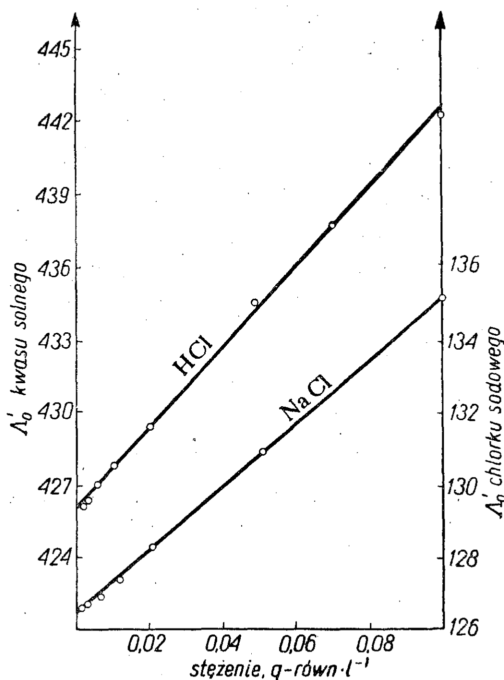
$$\Lambda_0' = \frac{\Lambda + A\sqrt{c}}{1 - B\sqrt{c}},$$

gdzie A i B są stałymi, dającymi się określić na podstawie znanych własności rozpuszczalnika. W przypadku roztworów o niezbyt małych stężeniach, wartości Λ_0' obliczone z tego równania nie są stałe dla różnych stężeń i dlatego wielkość ta w odróżnieniu od Λ_0 jest oznaczona przez

Λ'. Dla wielu roztworów elektrolitów mocnych Λ jest liniową funkcją stężenia, tj.

$$\Lambda_0' = \Lambda_0 + ac;$$

wyrażając graficznie Λ_0' jako funkcję stężenia c, na podstawie ekstrapolacji liniowej można oznaczyć przewodnictwo równoważnikowe w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim. Na rysunku 22 wyrażono zależność Λ_0 od stężenia dla roztworów chlorku sodowego i kwasu solnego w tempera-



22. Ekstrapolacja do rozcieńczenia nieskończenie wielkiego.

turze 25°C. Przewodnictwo równoważnikowe graniczne dla stężenia zerowego wynosi odpowiednio 126,45 i 426,16 $\Omega^{-1}cm^2$.

W przypadku roztworów słabych elektrolitów brak jest dobrej metody ekstrapolacji Λ_0, co widać z rysunku 20. W tym przypadku przewodnictwo równoważnikowe w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim można obliczyć jedynie z odpowiednich wartości dla poszczególnych jonów, jak to będzie omówione dalej. Dla roztworów elektrolitów średnich, np. roztworów soli w rozpuszczalnikach o stosunkowo niskiej stałej dielektrycznej, można stosować metodę ekstrapolacji opartą na przesłankach teoretycznych (patrz str. 201).

Niezależna wędrówka jonów. Porównanie wartości przewodnictwa równoważnikowego w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim szeregu elektrolitów, o wspólnym jonie, pozwala stwierdzić pewne prawidłowości; w tablicy 12 przytoczono dane dotyczące soli sodowych i potasowych w temperaturze 18°C. Jak widać, różnica między przewodnictwami soli potasowej i sodowej o wspólnym anionie nie zależy od natury tego anionu. Podobne wyniki otrzymano dla innych par soli o wspólnym kationie lub anionie, przy czym zjawisko to zachodzi w roztworach wodnych i niewodnych. Prawidłowość tę pierwszy zaobserwował Kohlrausch (1879, 1885) porównując przewodnictwa równoważnikowe w bardzo rozcieńczonych roztworach; Kohlrausch wyjaśnił to zjawisko tym, że każdy jon wnosi swój odpowiedni udział do przewodnictwa równoważnikowego elektrolitu niezależnie od natury drugiego jonu, obecnego w roztworze. Wartość przewodnictwa równoważnikowego w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim można zatem uważać za sumę dwu niezależnych składników, z których

Tablica 12

Porównanie przewodnictw równoważnikowych w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim

Elektrolit	Λ_0	Elektrolit	Λ_0	Różnica
KCl	130,0	$NaCl$	108,9	21,1
KNO_3	126,3	$NaNO_3$	105,2	21,1
K_2SO_4	133,0	Na_2SO_4	111,9	21,1

każdy odpowiada określonemu jonowi; zależność ta nosi nazwę *prawa niezależnej wędrówki jonów* Kohlrauscha. Prawo Kohlrauscha można wyrazić w następujący sposób:

$$\Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 , \tag{16}$$

gdzie λ_+^0 i λ_-^0 są *przewodnictwami jonowymi* kationu i anionu w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim. W danym rozpuszczalniku wielkość ta ma określoną stałą wartość dla każdego jonu, zależną tylko od temperatury.

Wykażemy dalej, że przewodnictwa jonowe w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim wiążą się z prędkościami poruszania się jonów pod działaniem przyłożonego gradientu potencjału. Mimo że przewodnictwo jonowe można obliczyć przez porównanie wartości przewodnictwa równoważnikowego szeregu elektrolitów, jednak o wiele lepsza jest metoda oparta na wyznaczaniu dokładnych wartości liczb przenoszenia jonów; o liczbach przenoszenia decydują względne prędkości jonów obecnych w roztworze, a więc liczby te są związane z odpowiednimi przewodnictwami jonowymi. Metoda pomiaru liczb przenoszenia zostanie opisana w rozdziale IV, a me-

toda obliczania przewodnictwa jonowego — w tym rozdziale. W tablicy 13 podano niektóre, najbardziej dokładne wartości przewodnictwa jonowego w roztworach wodnych w temperaturze 25°C, obliczone tą metodą [19]. Należy zauważyć, że ponieważ wartości te są przewodnictwami r ó w n o w a ż n i k o w y m i, w tablicy użyto oznaczeń takich, jak np. $\frac{1}{2}Ba^{++}$ i $\frac{1}{3}Fe(CN)_6^{---}$. (W kolumnach oznaczonych u góry literą α przytoczono przybliżone wielkości współczynników temperaturowych; znaczenie ich będzie wyjaśnione na str. 79).

Tablica 13

Przewodnictwa jonowe w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim w temperaturze 25°C, $\Omega^{-1}cm^2$

Kation	λ_+^0	$\alpha \cdot 10^2$	Anion	λ_-^0	$\alpha \cdot 10^2$
H^+	349,82	1,42	OH^-	198	1,60
Tl^+	74,7	1,87	Br^-	78,4	1,87
K^+	73,52	1,89	J^-	76,8	1,86
NH_4^+	73,4	1,92	Cl^-	76,34	1,88
Ag^+	61,92	1,97	NO_3^-	71,44	1,80
Na^+	50,11	2,09	ClO_4^-	68,0	—
Li^+	38,69	2,26	HCO_3^-	44,5	—
$\frac{1}{2}Ba^{++}$	63,64	2,06	$\frac{1}{2}SO_4^{--}$	79,8	1,96
$\frac{1}{2}Ca^{++}$	59,50	2,11	$\frac{1}{3}Fe(CN)_6^{3-}$	101,0	—
$\frac{1}{2}Sr^{++}$	59,46	2,11	$\frac{1}{4}Fe(CN)_6^{4-}$	110,5	—
$\frac{1}{2}Mg^{++}$	53,06	2,18			

Przytoczone w tablicy 13 dane nie wykazują na pierwszy rzut oka istnienia zależności między rozmiarami jonu i jego przewodnictwem. Dla pewnej liczby jonów należących do jednego szeregu homologicznego, np. dla jonów normalnych kwasów tłuszczowych, obserwuje się stopniowy spadek przewodnictwa i dążenie do pewnej wartości granicznej w miarę wzrostu długości łańcucha. Dla niektórych anionów kwasów tłuszczowych istnieją dokładne dane, dla innych — jedynie przybliżone; niemniej jednak przytoczone w tablicy 14 wartości granicznego przewodnictwa jonowego dążą wyraźnie do wartości stałej. Podobną prawidłowość zmiany przewodnictwa można również zauważyć i dla jonów alkiloamonowych.

Tablica 14
Przewodnictwo jonowe anionów kwasów tłuszczowych w temperaturze 25°C, $\Omega^{-1}cm^2$

Anion kwasu	Wzór	λ^0_-
Mrówkowego	HCO_2^-	~ 52
Octowego	$CH_3CO_2^-$	40,9
Propionowego	$CH_3CH_2CO_2^-$	35,8
Masłowego	$CH_3(CH_2)_2CO_2^-$	32,6
Walerianowego	$CH_3(CH_2)_3CO_2^-$	~ 29
Kapronowego	$CH_3(CH_2)_4CO_2^-$	~ 28

W rozpuszczalnikach niewodnych oznaczono przewodnictwo jonowe znacznej liczby jonów z różną dokładnością; wyniki tych oznaczeń zostaną rozpatrzone dalej, w rozdziale poświęconym zależności między przewodnictwem danego jonu w różnych rozpuszczalnikach i ich lepkością.

Zastosowanie przewodnictwa jonowego. Ważnym zastosowaniem przewodnictwa jonowego jest możliwość określenia przewodnictwa równoważnikowego w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim niektórych elektrolitów wtedy, gdy wartości tych nie można wyznaczyć lub gdy nie wyznaczono ich dotychczas doświadczalnie. Tak np. w przypadku roztworów słabych elektrolitów ekstrapolacja do rozcieńczenia nieskończenie wielkiego daje wyniki bardzo niepewne, a dla soli trudno rozpuszczalnych liczba pomiarów, które można wykonać stosując roztwory o znacznie różniących się stężeniach, jest bardzo ograniczona. W tych przypadkach można określić wielkość Λ_0 przez zsumowanie przewodnictw jonowych. Tak np. Λ_0 kwasu octowego jest równe sumie przewodnictwa jonu wodorowego i octanowego; przewodnictwo jonu wodorowego można określić z danych dla mocnych kwasów, a przewodnictwo jonu octanowego na podstawie badań roztworów octanów. Tak więc w temperaturze 25°C

$$\Lambda_{0(CH_3CO_2H)} = \lambda^0_{H^+} + \lambda^0_{CH_3CO_2^-} = 349{,}8 + 40{,}9 = 390{,}7\,\Omega^{-1}cm^2.$$

Identyczny wynik można otrzymać nieco inną, często wygodniejszą drogą, nie wymagającą podziału przewodnictwa roztworu elektrolitu na udziały, odpowiadające jego poszczególnym jonom. Dla każdego elektrolitu MA przewodnictwo równoważnikowe w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim $\Lambda_{0\,(MA)}$ jest równe sumie $(\lambda^0_{M^+} + \lambda^0_{A^-})$, gdzie $\lambda^0_{M^+}$ i $\lambda^0_{A^-}$ są przewodnictwami jonowymi M^+ i A^- w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim; zatem

$$\Lambda_{0(MA)} = \Lambda_{0(MCl)} + \Lambda_{0(NaA)} - \Lambda_{0(NaCl)},$$

gdzie $\Lambda_{0(MCl)}$, $\Lambda_{0(NaA)}$ i $\Lambda_{0(NaCl)}$ są granicznymi przewodnictwami równoważnikowymi chlorku metalu M, tj. MCl, soli sodowej anionu A, tj. NaA, i chlorku sodowego. Zamiast jonu chlorowego można użyć innego dowolnego, odpowiedniego anionu; jon sodowy można również zastąpić kationem innego metalu lub jonem wodorowym. Jeżeli np. M^+ jest jonem wodorowym, a A^- — jonem octanowym, to w temperaturze 25°C

$$\Lambda_{0(CH_3COOH)} = \Lambda_{0(HCl)} + \Lambda_{0(CH_3COONa)} - \Lambda_{0(NaCl)} =$$
$$= 426,16 + 91,0 - 126,45 = 390,71\ \Omega^{-1}cm^2.$$

W celu obliczenia przewodnictwa równoważnikowego trudno rozpuszczalnej soli zazwyczaj dodaje się przewodnictwo jej jonów składowych, tak np. dla chlorku srebra i siarczanu barowego w temperaturze 25°C otrzymuje się następujące wyniki:

$$\Lambda_{0(AgCl)} = \lambda^0_{Ag^+} + \lambda^0_{Cl^-} = 61,92 + 76,34 = 138,3\ \Omega^{-1}cm^2,$$

$$\Lambda_{0\left(\frac{1}{2}BaSO_4\right)} = \lambda^0_{\frac{1}{2}Ba^{++}} + \lambda^0_{\frac{1}{2}SO_4^{--}} = 63,64 + 79,8 = 143,4\ \Omega^{-1}cm^2.$$

Bezwzględne prędkości jonów; ruchliwości jonów. Dążenie przewodnictwa równoważnikowego elektrolitów do wartości granicznej w roztworach bardzo rozcieńczonych można wyjaśnić w ten sposób, że wtedy wszystkie jony, mogące powstać z 1 gramorównoważnika, biorą udział w przenoszeniu prądu. Dlatego w roztworach bardzo rozcieńczonych, zawierających 1 gramorównoważnik różnych elektrolitów, znajdują się równoważne liczby jonów; zatem ładunek sumaryczny wszystkich jonów jest w tych roztworach jednakowy. O zdolności przenoszenia prądu przez elektrolit, a więc i jego przewodnictwie, decyduje iloczyn liczby jonów i ładunku każdego z nich, tj. ładunek sumaryczny, i rzeczywiste prędkości jonów. Ponieważ w bardzo rozcieńczonych roztworach zawierających równoważne ilości elektrolitów ładunek sumaryczny jest stały, graniczne przewodnictwo równoważnikowe elektrolitu powinno zależeć tylko od prędkości jonów, a więc różnice wartości przewodnictwa jonowego są spowodowane różnicami prędkości jonów. Szybkość poruszania się naładowanej cząstki jest proporcjonalna do gradientu potencjału, tj. spadku potencjału na 1 cm. Prędkości jonów przy gradiencie potencjału równym jedności, tj. 1 V/cm, nazywają się *ruchliwościami jonów.*

Jeżeli u^0_+ i u^0_- są rzeczywistymi prędkościami jonu dodatniego i ujemnego danego elektrolitu w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, gdy gradient potencjału jest równy jedności, a więc jeżeli są to ruchliwości odpowiednich jonów, to przewodnictwo równoważnikowe w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim musi być proporcjonalne do sumy tych wielkości, czyli

$$\Lambda_0 = k(u^0_+ + u^0_-) = ku^0_+ + ku^0_-, \tag{17}$$

gdzie k jest współczynnikiem proporcjonalności, który powinien być jednakowy dla wszystkich elektrolitów. Jak już wykazano, przewodnictwo równoważnikowe jest sumą przewodnictw jonowych, a więc

$$\Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 .$$

Ponieważ λ_+^0 i u_+^0 zależą tylko od natury jonu dodatniego, a λ_-^0 i u_-^0 — od natury jonu ujemnego, więc

$$\lambda_+^0 = ku_+^0 \text{ i } \lambda_-^0 = ku_-^0 . \tag{18}$$

Wyobraźmy sobie, że bardzo rozcieńczony roztwór elektrolitu, zawierający c gramorównoważników w litrze, umieszczono w naczyniu w kształcie sześcianu o objętości 1 cm³, przy czym na przeciwległych ścianach znajdują się kwadratowe elektrody o powierzchni 1 cm². Załóżmy, że do elektrod przyłożono SEM równą 1 V. Zgodnie z definicją przewodnictwo właściwe $\varkappa$ jest przewodnictwem przewodnika w kształcie sześcianu o krawędzi 1 cm, a przewodnictwo równoważnikowe, praktycznie równe przewodnictwu w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, wynosi $\frac{1000\varkappa}{c}$ [patrz równanie (5)], więc

$$1000\frac{\varkappa}{c} = \Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 ,$$

skąd

$$\varkappa = \frac{c(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)}{1000} .$$

Na str. 43 wykazano, że jeżeli przyłożyć różnicę potencjałów 1 V do przewodnika w kształcie sześcianu o krawędzi 1 cm, to natężenie prądu w amperach jest liczbowo równe przewodnictwu właściwemu, czyli

$$I = \varkappa = \frac{c(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)}{1000} ,$$

a wielkość ta jest równa liczbie kulombów przechodzących przez sześcienny przewodnik w ciągu 1 sek.

Ponieważ ruchliwości u_+^0 i u_-^0 są prędkościami jonów w $\frac{\text{cm}}{\text{sek}}$ pod wpływem spadku potencjału 1 V/cm, więc w przeciągu 1 sek przez dany przekrój poprzeczny przejdą w kierunku przepływu prądu wszystkie kationy, znajdujące się wewnątrz słupa roztworu o długości u_+^0 cm, i podobnie w kierunku przeciwnym przejdą wszystkie aniony, znajdujące się wewnątrz słupa roztworu o długości u_-^0 cm. Jeżeli powierzchnia tego przekroju wynosi 1 cm², to w przeciągu 1 sek przejdą przez nią w przeciw-

nych kierunkach wszystkie kationy, znajdujące się w objętości u_+^0 cm³, i wszystkie aniony znajdujące się w objętości u_-^0 cm³. Ponieważ 1 cm³ roztworu zawiera $\frac{c}{1000}$ gramorównoważników, więc oczywiście w czasie 1 sek prąd przeniesie w sumie $\frac{(u_+^0 + u_-^0)\,c}{1000}$ gramorównoważników kationów i anionów; 1 gramorównoważnik dowolnych jonów przenosi 1 faraday elektryczności, w sumie więc w ciągu 1 sek zostanie przeniesione $\frac{F(u_+^0 + u_-^0)\,c}{1000}$ kulombów. Poprzednio wykazano, że ilość elektryczności przechodząca przez przewodnik w kształcie sześcianu o objętości 1 cm³ jest równa *I*, zatem

$$\frac{F(u_+^0 + u_-^0)\,c}{1000} = \frac{c(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)}{1000},$$

skąd

$$F(u_+^0 + u_-^0) = \lambda_+^0 + \lambda_-^0. \tag{19}$$

Wynika stąd, że stała *k* z równania (17) jest równa *F* i zgodnie z równaniem (18)

$$\lambda_+^0 = Fu_+^0 \quad \text{i} \quad \lambda_-^0 = Fu_-^0. \tag{20}$$

Wobec tego bezwzględną prędkość dowolnego jonu w $\frac{\text{cm}}{\text{sek}}$ w polu o gradiencie potencjału 1 V/cm można obliczyć dzieląc przewodnictwo jonowe wyrażone w $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$ przez wartość 1 faradaya, tj. przez 96 500 kulombów. Ponieważ prędkość jest proporcjonalna do gradientu potencjału, co jest wynikiem stosowalności prawa Ohma do roztworów elektrolitów, więc prędkość jonu można obliczyć dla dowolnego gradientu potencjału. Należy zauważyć, że równanie (20) mówi o prędkościach jonów w roztworze o rozcieńczeniu nieskończenie wielkim; wartości te maleją ze wzrostem stężenia, zwłaszcza w przypadku roztworów elektrolitów mocnych.

Z podanych w tablicy 13 wartości obliczono ruchliwości szeregu jonów w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim w temperaturze 25°C; wyniki podano w tablicy 15.

Jak widać z przytoczonych danych, w temperaturze 25°C w polu o gradiencie potencjału 1 V/cm, większość jonów, z wyjątkiem jonów wodorowych i wodorotlenowych, ma prędkości rzędu $5\cdot10^{-4}\ \frac{\text{cm}}{\text{sek}}$. Wpływ

Tablica 15

Obliczone ruchliwości jonów w temperaturze 25°C

Kation	Ruchliwość, $cm^2/sek \cdot V$	Anion	Ruchliwość, $cm^2/sek \cdot V$
Wodór	$36,2 \cdot 10^{-4}$	Hydroksyl	$20,5 \cdot 10^{-4}$
Potas	$7,61 \cdot 10^{-4}$	Siarczan	$8,27 \cdot 10^{-4}$
Bar	$6,60 \cdot 10^{-4}$	Chlorek	$7,91 \cdot 10^{-4}$
Sód	$5,19 \cdot 10^{-4}$	Azotan	$7,40 \cdot 10^{-4}$
Lit	$4,01 \cdot 10^{-4}$	Kwaśny węglan	$4,61 \cdot 10^{-4}$

temperatury na przewodnictwo, a zatem i na prędkości jonów zostanie rozpatrzony dalej.

Doświadczalne oznaczanie prędkości jonów. Lodge (1886) próbował zmierzyć bezpośrednio prędkości jonów, a dla obserwowania ich ruchu pod działaniem pola elektrycznego wykorzystał pewne charakterystyczne własności jonów, np. pojawienie się zabarwienia podczas reakcji ze wskaźnikami lub tworzenie się osadu. W aparacie Lodge'a naczynia, w których znajdowały się elektrody, były połączone rurką o długości 40 cm, wypełnioną przewodzącym żelem (żelatyną), w którym był rozpuszczony wskaźnik. Tak np. podczas pomiaru prędkości jonów barowego i chlorowego w żelu znajdował się kwas octowy jako przewodnik i ślady siarczanu srebra jako wskaźnika; w naczyniach anodowych i katodowych wypełnionych roztworem chlorku barowego znajdowały się elektrody platynowe. Podczas przepływu prądu jony barowe i chlorowe poruszały się wewnątrz żelu w przeciwnych kierunkach, tworząc widoczne osady siarczanu barowego i chlorku srebra; prędkości przesuwania się granic tworzenia osadów wyznaczały prędkości odpowiednich jonów w polu o danym gradiencie potencjału.

Mimo że wyniki otrzymane przez Lodge'a wykazują poprawny rząd wielkości, są one jednak 2 do 3 razy mniejsze od wartości obliczonych z przewodnictwa jonów metodą opisaną poprzednio. Whetham (1893) wykazał, że różnica ta jest spowodowana nierównomiernością gradientu potencjału oraz nieprzestrzeganiem warunków koniecznych dla otrzymania wyraźnej granicy. Biorąc pod uwagę te okoliczności Whetham skonstruował przyrząd do obserwowania ruchu granicy między bezbarwnymi i zabarwionymi jonami albo między dwoma zabarwionymi jonami bez stosowania żelu. Otrzymane w ten sposób wartości prędkości jonów były zgodne z wartościami obliczonymi, zwłaszcza jeżeli się uwzględni, że wartości obliczone odnoszą się do roztworów nieskończenie rozcieńczonych. Zasada metody Whethama jest bardzo zbliżona do współczesnej metody

ruchomej granicy, stosowanej do oznaczania liczb przenoszenia, opisanej w rozdziale IV.

Wpływ temperatury na przewodnictwo jonowe. Wzrost temperatury zawsze wywołuje wzrost granicznego przewodnictwa jonowego; zależność λ^0 od temperatury można wyrazić z wystarczającą dokładnością równaniem

$$\lambda_t^0 = \lambda_{25}^0[1 + \alpha(t - 25) + \beta(t - 25)^2], \tag{21}$$

gdzie λ_t^0 jest przewodnictwem jonowym w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim w temperaturze t, a λ_{25}^0 jest odpowiednią wartością w 25°C. Współczynniki α i β są dla danego jonu i rozpuszczalnika stałe; w wąskim przedziale temperatur, np. dla pomiarów w temperaturach wyższych i niższych o 10°C od 25°C, stałą β można pominąć; przybliżone doświadczalne wartości α podano już w tablicy 13. Jak wynika z danych zawartych w tablicy 13, współczynniki temperaturowe α w temperaturze 25°C są dla wszystkich jonów, z wyjątkiem jonów wodorowych i wodorotlenowych, bliskie 0,02.

Ponieważ przewodnictwo jonu zależy od jego prędkości poruszania się, więc dla wyjaśnienia zależności przewodnictwa od temperatury celowe jest stosowanie takich metod, które stosuje się i do innych procesów, gdzie również prędkość rośnie ze wzrostem temperatury. W tym przypadku można by napisać następujące równanie:

$$\lambda^0 = Ae^{-E/RT}, \tag{22}$$

gdzie A — stała, którą w stosunkowo wąskim przedziale temperatur można uważać za niezależną od temperatury, E — energia aktywacji procesu decydującego o prędkości jonów, R — stała gazowa, T — temperatura bezwzględna. Różniczkując równanie (22) względem temperatury i zakładając, że A jest wielkością stałą, otrzymamy

$$\frac{d\ln\lambda^0}{dT} = \frac{1}{\lambda^0}\cdot\frac{d\lambda^0}{dT} = \frac{E}{RT^2}. \tag{23}$$

Następnie różniczkując równanie (21) względem temperatury i zaniedbując wartość β dla wąskiego zakresu temperatur otrzymamy wyrażenie

$$\frac{1}{\lambda^0}\cdot\frac{d\lambda^0}{dT} = \alpha;$$

energia aktywacji jest więc równa

$$E = \alpha RT^2.$$

Ponieważ α jest w temperaturze 25°C równe około 0,02 dla wszystkich jonów z wyjątkiem jonów wodorowych i wodorotlenowych, więc energia

aktywacji przewodnictwa jonowego w roztworach wodnych wynosi około 3,6 kcal.

Przewodnictwo jonowe a lepkość; wpływ temperatury i ciśnienia. Interesujące jest zjawisko, że energia aktywacji przewodnictwa elektrolitycznego roztworów wodnych jest dokładnie równa energii aktywacji laminarnego przepływu wody, wynoszącej 3,8 kcal w temperaturze 25°C; jest zatem prawdopodobne, że przewodnictwo jonowe jest związane z lepkością ośrodka. Jednakże niezależnie od mechanizmu procesu równość wartości tzw. energii aktywacji oznacza, że dodatni współczynnik temperaturowy przewodnictwa jonowego jest w przybliżeniu równy ujemnemu współczynnikowi temperaturowemu lepkości. Innymi słowy, iloczyn przewodnictwa danego jonu i lepkości wody powinien być w przybliżeniu stały w różnych temperaturach*.

W tablicy 16 przytoczono wartości iloczynów przewodnictwa jonu octanowego w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim λ_0 i lepkości wody η_0, tj. $\lambda_0\eta_0$, w zakresie temperatur od 0°C do 156°C. Jak widać z tablicy, stałość $\lambda_0\eta_0$ utrzymuje się bardzo dobrze.

Tablica 16

Iloczyn przewodnictwa jonu octanowego i lepkości wody

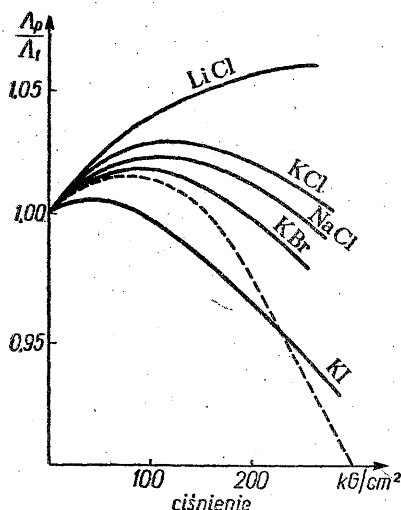
Temperatura, °C	0	18	25	59	75	100	128	156
$\lambda_0\eta_0$	0,366	0,368	0,366	0,368	0,369	0,368	0,369	0,369

Mimo że stałość ta nie zawsze występuje, jednak dla szeregu jonów w roztworach wodnych wartość iloczynu w pierwszym przybliżeniu nie zależy od temperatury. Dla rozpuszczalników niewodnych istnieje mniej danych doświadczalnych, jednakże wydaje się, że w tych roztworach iloczyn przewodnictwa w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim i lepkości jest z reguły stały w szerokim zakresie temperatur.

Drugą okolicznością, wskazującą na istnienie zależności między ruchliwością jonów i lepkością, jest wpływ ciśnienia na przewodnictwo elektrolitów. Dane dla rozcieńczenia nieskończenie wielkiego są nieosiągalne, lecz na rysunku 23 podano wyniki doświadczeń w szeregu roztworów wodnych elektrolitów o stężeniu 0,01n w temperaturze 20°C. Na osi rzędnych oznaczono stosunek przewodnictwa równoważnikowego pod ciśnieniem p i odpowiedniej wartości pod ciśnieniem $p = 1$, tj. Λ_p/Λ_1, a na osi odciętych — ciśnienie [20] w kG/cm^2. Krzywa kropkowana wskazuje, jak

* Należy podkreślić, że w roztworach o znacznych stężeniach iloczyn przewodnictwa i lepkości nie jest zazwyczaj stały.

zmienia się płynność (wielkość odwrotna do lepkości) w stosunku do wartości pod ciśnieniem $p = 1$. Obecność maksimów na krzywych przewodnictwa i na krzywej płynności świadczy o istnieniu pewnej odpowiedniości między tymi wielkościami; dokładnej ich zgodności można byłoby oczekiwać dopiero w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, ponieważ w roztworach o znaczniejszych stężeniach mogą mieć znaczenie i inne czynniki, zależne od ciśnienia.



23. Zależność przewodnictwa od ciśnienia.

Związek między lepkością i przewodnictwem jonowym interpretowano w dwojaki sposób. Niektórzy autorzy twierdzili, że stałość wartości iloczynu $\lambda_0\eta_0$ potwierdza stosowalność prawa Stokesa do jonów w roztworze. Zgodnie z tym prawem

$$f = 6\pi\eta r u, \quad (24)$$

gdzie u — stała prędkość poruszania się cząstki o promieniu r w ośrodku o lepkości η pod działaniem przyłożonej siły f. Dla danego rodzaju jonów r można uważać za wielkość stałą, a ponieważ przewodnictwo jest proporcjonalne do prędkości jonów, poruszających się pod działaniem przyłożonego określonego potencjału (patrz str. 75), więc zgodnie z prawem Stokesa iloczyn $\lambda_0\eta_0$ powinien być stały, co zgadza się z danymi doświadczalnymi. Według drugiej hipotezy jon w roztworze jest tak szczelnie otoczony cząsteczkami rozpuszczalnika, które poruszają się razem z nim, a więc jest tak silnie solwatowany, że jego ruch w roztworze jest rzeczywiście identyczny z ruchem cząsteczki rozpuszczalnika w przypadku przepływu laminarnego.

Nie jest pewne, czy którykolwiek z tych wniosków może być wyciągnięty z danych doświadczalnych. Ponieważ energie aktywacji ruchliwości jonów i przepływu laminarnego są w przybliżeniu równe, słusznie można przypuszczać, że ten sam etap procesu decyduje o prędkości poruszania się jonu pod działaniem przyłożonego pola elektrycznego i o prędkości przepływu cieczy lepkiej. Przypuszczano, że tym najwolniejszym etapem w procesie przepływu laminarnego jest skokowe przejście cząsteczki rozpuszczalnika z jednego położenia równowagi do drugiego i że ten sam etap określa wartość przewodnictwa jonowego. Przykładając więc pole elektryczne do roztworu zawierającego jony można spowodować ich ruch jedynie w tym przypadku, jeżeli zagradzające im drogę cząsteczki

rozpuszczalnika poruszają się w kierunku przeciwnym. Rzeczywista prędkość jonu zależy w znacznym stopniu od jego efektywnych rozmiarów w danym rozpuszczalniku, jednakże o współczynniku temperaturowym musi decydować tylko energia aktywacji przepływu laminarnego.

Wpływ rozpuszczalnika na przewodnictwo jonowe. Walden (1906), badając przewodnictwo jodku czteroetyloamonowego w różnych roztworach, stwierdził, że iloczyn przewodnictwa równoważnikowego w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim i lepkości rozpuszczalnika jest w przybliżeniu stały i nie zależy od natury rozpuszczalnika [21]; wniosek ten, znany pod nazwą *reguły Waldena*, można wyrazić dla danego elektrolitu w dowolnym rozpuszczalniku w sposób następujący:

$$\Lambda_0 \eta_0 \approx \text{const.} \tag{25}$$

W tablicy 17 podano wartości $\Lambda_0 \eta_0$ roztworów wspomnianej wyżej soli w różnych rozpuszczalnikach, otrzymane przez Waldena i innych; lepkość wyrażono w puazach, tj. w dynach na cm^2.

Tablica 17

Wartości $\Lambda_0 \eta_0$ jodku czteroetyloamonowego w różnych rozpuszczalnikach

Rozpuszczalnik	CH_3OH	CH_3COCH_3	CH_3CN	$C_2H_4Cl_2$	CH_3NO_2	$C_6H_5NO_2$	C_6H_5OH
$\Lambda_0 \eta_0$	0,63	0,66	0,64	0,60	0,69	0,67	0,63

Wyniki te otrzymano na ogół w 25°C, jednak ze względu na to, że $\lambda_0 \eta_0$ nie zależy od temperatury w pierwszym przybliżeniu, co już wykazano, więc i $\Lambda_0 \eta_0$, oczywiście, nie powinno się znacznie zmieniać wskutek zmian temperatury.

Jeżeli reguła Waldena stosuje się i do innych elektrolitów, więc również $\lambda_0 \eta_0$ powinno być w przybliżeniu stałe dla danego jonu w dowolnym rozpuszczalniku, ponieważ Λ_0 jest równe sumie przewodnictw jonowych poszczególnych jonów danego elektrolitu. Zawarte w tablicy 18 wartości iloczynu przewodnictwa i lepkości dla szeregu jonów pozwalają stwierdzić, w jakim stopniu jest to słuszne; dane dla jonu wodorowego i wodorotlenowego zostały celowo wyłączone z tablicy z przyczyn omawianych dalej.

Jak widać z wyników podanych w tablicy 18, iloczyn przewodnictwa i lepkości w rozpuszczalnikach niewodnych jest w przybliżeniu stały dla danego jonu; świadczy to, że reguła Waldena jest w przybliżeniu słuszna. Jeżeliby prawo Stokesa było spełniane, to wielkość $\lambda_0 \eta_0$ byłaby stała jedynie wtedy, gdyby efektywny promień jonu był jednakowy w różnych rozpuszczalnikach. Ponieważ istnieją podstawy do twierdzenia, że w roztworach większość jonów jest solwatowana, więc rozmiary poruszających

Tablica 18

Iloczyn przewodnictwa i lepkości w różnych rozpuszczalnikach w temperaturze 25°C

Rozpuszczalnik	Jony						
	Na^+	K^+	Ag^+	$N(C_2H_5)_4^+$	J^-	ClO_4^-	Jon pikrynianowy
H_2O	0,460	0,670	0,563	0,295	0,685	0,606	0,276
CH_3OH	0,250	0,293	0,274	0,338	0,334	0,387	0,255
C_2H_5OH	0,204	0,235	0,195	0,310	0,290	0,340	0,292
CH_3COCH_3	0,253	0,259	—	0,284	0,366	0,366	0,275
CH_3CN	0,241	0,296	—	0,296	0,347	0,359	0,268
CH_3NO_2	0,364	0,383	0,326	0,310	0,403	—	0,276
$C_6H_5NO_2$	—	—	0,330	0,322	—	0,366	0,277
NH_3 (—33°C)	0,333	0,430	0,297	—	0,437	—	—

się cząstek niewątpliwie powinny się różnić w różnych ośrodkach i nie można oczekiwać dokładnego zachowania stałości iloczynu przewodnictwa i lepkości. Trzeba podkreślić, że wyprowadzenie prawa Stokesa jest oparte na założeniu dotyczącym ruchu kulistej cząstki w ośrodku ciągłym; warunek ten jest spełniony jedynie w tym przypadku, gdy poruszająca się cząstka jest duża w porównaniu z cząsteczkami ośrodka. W związku z tym należy zauważyć ciekawy fakt, że dla dużych jonów, np. jonu pikrynianowego i jonu czteroetyloamonowego, stałość wartości $\lambda_0\eta_0$ jest znacznie lepsza niż dla innych jonów; poza tym zachowanie się tych jonów w wodzie nie różni się od ich zachowania się w rozpuszczalnikach niewodnych. Do tych dużych jonów stosuje się przypuszczalnie prawo Stokesa, a ponieważ są one prawdopodobnie tylko nieznacznie solwatowane, więc rozmiary ich w różnych rozpuszczalnikach będą jednakowe; należało zatem oczekiwać, że dla tych jonów iloczyn przewodnictwa i lepkości będzie stały. Dla jonów o małych rozmiarach wartość $\lambda_0\eta_0$ powinna zależeć w znacznym stopniu od specyficznych własności rozpuszczalnika i od efektywnych wymiarów jonu; do takich jonów, oczywiście, prawo Stokesa nie stosuje się w pełni i dlatego nie można oczekiwać, aby była tak dokładnie zachowana stałość iloczynu przewodnictwa i lepkości.

Ciekawe sprawdzenie stosowalności reguły Waldena przeprowadzili La Mer i współpracownicy, mierząc przewodnictwo rozmaitych soli w szeregu mieszanin lekkiej (H_2O) i ciężkiej (D_2O) wody. Wyniki tych pomiarów wykazują, że chociaż reguła Waldena jest spełniana, jednak nie można jej w żadnym przypadku uważać za dokładną [22].

Mimo że nie podano tablic wartości przewodnictwa jonowego jonów w różnych rozpuszczalnikach, można stwierdzić, że dane te w rzeczywistości zawarte są w tablicy 18; znając lepkość rozpuszczalnika można obliczyć przewodnictwo jonowe w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim.

Anormalne przewodnictwo jonowe. Przeglądając podane w tablicy 19 wartości iloczynów przewodnictwa i lepkości dla jonu wodorowego można zauważyć, że dla rozpuszczalników, zawierających grupy wodorotlenowe, a zwłaszcza dla wody, wartości te są szczególnie duże.

Tablica 19

Iloczyn przewodnictwa jonu wodorowego i lepkości rozpuszczalnika

Rozpuszczalnik	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	CH_3COCH_3	CH_3NO_2	$C_6H_5NO_2$	NH_3
$\lambda_0\eta_0$	3,14	0,774	0,641	0,277	0,395	0,401	0,359

Może się wydawać, że dużą wartość iloczynu przewodnictwa jonu wodorowego i lepkości w roztworze wodnym można wytłumaczyć jego małym rozmiarem. Jednak ze względu na wysoki potencjał termodynamiczny reakcji hydratacji protonu (patrz str. 363) reakcja ta

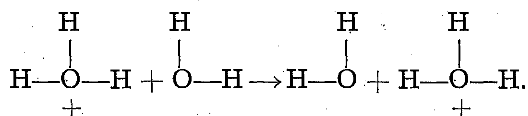


$$H^+ + H_2O = H_3O^+,$$

gdzie H^+ oznacza *proton*, tj. „nagi" jon wodorowy, powinna przebiegać w roztworze wodnym do końca. Dlatego też jon wodorowy nie może istnieć w wodzie jako jon swobodny, lecz powinien być związany przynajmniej z jedną cząsteczką wody. Jon wodorowy istnieje zatem w wodzie w postaci H_3O^+, powinien więc mieć rozmiary i zdolność przewodzenia jak jon sodowy; jednak, jak widać z tablicy 19, wartości przewodnictwa jonu wodorowego są wielokrotnie wyższe od odpowiednich wartości dla jonu sodowego. Należy natomiast zauważyć, że w acetonie, nitrometanie, nitrobenzenie, ciekłym amoniaku i przypuszczalnie innych rozpuszczalnikach, nie zawierających grup wodorotlenowych, iloczyn przewodnictwa i lepkości, a więc i przewodnictwo jonu wodorowego, który jest niewątpliwie solwatowany, ma prawie identyczną wartość jak i dla jonu sodowego. Jest więc wątpliwe, czy wysoką wartość przewodnictwa jonu wodorowego w rozpuszczalnikach, zawierających grupy wodorotlenowe, można wytłumaczyć tylko małymi rozmiarami tego jonu.

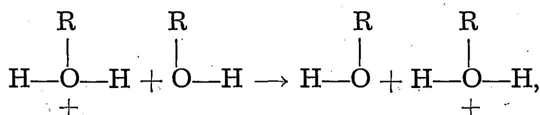
Często wyrażano przypuszczenie, że wysoka wartość przewodnictwa może być spowodowana mechanizmem typu podanego przez Grotthussa (str. 17), przy czym jest to pogląd szeregu badaczy w ostatnich latach [23]. Zakładają oni, że jon wodorowy istnieje w wodzie w postaci H_3O^+, przy czym 3 atomy wodoru są związane z centralnym atomem tlenu. Po przyłożeniu różnicy potencjałów do roztworu zawierającego jony wodorowe poruszają się one częściowo w ten sam sposób, jak i inne jony. Jednakże występuje wtedy równocześnie i inny mechanizm, zapewniający szybszy

ruch jonów wodorowych. Można sądzić, że ten drugi proces jest związany z przejściem protonu H^+ z jonu H_3O^+ do sąsiedniej cząsteczki wody:



Z jonu H_3O^+, powstającego w tym procesie, proton może przejść do innej cząsteczki wody i w ten sposób nabój dodatni przenosi się w krótkim czasie na znaczne odległości. Na podstawie znanej struktury cząsteczek wody obliczono, że proton musi przechodząc od jonu H_3O^+ do cząsteczki wody przebyć odległość $0{,}86 \cdot 10^{-8}$ cm, w wyniku czego nabój przesuwa się o $3{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm. W tym przypadku więc przewodnictwo musi być znacznie większe niż przewodnictwo wynikające jedynie z normalnego mechanizmu. Na podstawie przytoczonego schematu można zauważyć, że cząsteczka wody (z prawej strony), powstająca po przejściu protonu z jonu H_3O^+ do cząsteczki H_2O, jest inaczej ustawiona niż cząsteczka (po stronie lewej), do której proton przechodzi. Jeżeli proces przechodzenia protonów ma trwać nieprzerwanie, to każda cząsteczka wody musi się obracać po przejściu protonu, aby być gotową na przyjęcie następnego protonu, poruszającego się w tym samym kierunku. Mechanizm ten będący sumowaniem przejścia protonu i obrotów cząsteczek wody, a mający pewne cechy wspólne z mechanizmem podanym przez Grotthussa, wyjaśnia zadowalająco zjawiska wysokiego przewodnictwa jonu wodorowego w roztworze wodnym.

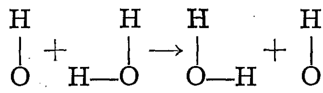
Anormalne przewodnictwo jonu wodorowego w alkoholu metylowym i etylowym, wyższe od przewodnictwa w innych niewodnych roztworach i nieco niższe niż w roztworach wodnych, można również wytłumaczyć przejściem protonu, podobnym jak w wodzie. Jeżeli jon wodorowy istnieje w alkoholu ROH w postaci jonu ROH_2^+, to podczas przepływu prądu zachodzi proces:



a następnie obrót cząsteczki alkoholu. W celu wyjaśnienia zależności tego anormalnego przewodnictwa od natury rodnika R należy założyć, że przeniesienie protonu od jednej cząsteczki alkoholu do drugiej jest związane z przejściem bariery energetycznej, której wysokość rośnie, gdy zamiast wodoru pojawi się grupa metylowa, a następnie etylowa. Dlatego wartość przewodnictwa, wynikającego z mechanizmu podanego przez Grotthussa, zmniejsza się w tej właśnie kolejności. Prawdopodobnie zjawisko to wy-

stępuje coraz słabiej w miarę wzrostu długości łańcucha cząsteczki alkoholu.

Anormalne przewodnictwa jonu wodorotlenowego i innych jonów. Przewodnictwo jonu wodorotlenowego jest w wodzie niższe niż przewodnictwo jonu wodorowego, lecz mimo to przewyższa jeszcze trzykrotnie przewodnictwo większości innych anionów (por. tabl. 13). Przypuszczalnie anormalne przewodnictwo i tu jest powodowane przejściem protonu — w tym przypadku od cząsteczki wody do jonu wodorotlenowego z następującym obrotem powstałej cząsteczki wody:



Jeżeli tak jest rzeczywiście, to można oczekiwać, że anion RO^- powinien mieć anormalne przewodnictwo w odpowiednim alkoholu R — OH; jeżeli jednak takie anomalia nawet istnieją, to są one zupełnie nieznaczne, ponieważ przewodnictwo jonów CH_3O^- i $C_2H_5O^-$ odpowiednio w metanolu i etanolu są prawie takie same jak jonu chlorowego, który wykazuje tylko przewodnictwo typu normalnego. Wobec tego bariery energetyczne, z których przejściem związany jest proces anormalnej ruchliwości, powinny być w tych przypadkach znacznie wyższe niż dla wody.

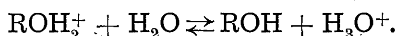
Wyniki te świadczą, że jony powstające podczas dysocjacji rozpuszczalnika, np. w wodzie H_3O^+ i OH^-, w alkoholach ROH_2^+ i RO^-, w ciekłym amoniaku NH_4^+ i NH_2^-, niekoniecznie muszą wykazywać anormalne przewodnictwo, chociaż najczęściej zjawisko to rzeczywiście występuje. Jak widać z tablicy 19, przewodnictwo jonu wodorowego w ciekłym amoniaku, tj. przewodnictwo jonu NH_4^+, jest normalne, podobnie i przewodnictwo jonu NH_2^-. Jony aniliny i pirydyny mają również normalne przewodnictwo w odpowiednich rozpuszczalnikach. Jednak przewodnictwo jonu HSO_4^- w kwasie siarkowym jako rozpuszczalniku jest nienormalnie wysokie; przypuszczalnie jest ono jednak powodowane mechanizmem przewodnictwa typu Grotthussa, związanym z przejściem protonu [24]:



$$HSO_4^- + H_2SO_4 = H_2SO_4 + HSO_4^-.$$

Wpływ śladów wody. Zmiana przewodnictwa równoważnikowego roztworów niewodnych mocnych elektrolitów (z wyjątkiem kwasów), wskutek dodania nieznacznych ilości wody, odpowiada na ogół zmianie lepkości. Jednak w przypadku alkoholowych roztworów mocnych kwasów obserwuje się z początku o wiele silniejszy spadek przewodnictwa, niżby to mogło być powodowane zmianą lepkości; podczas dalszego dodawania wody przewodnictwo rośnie zbliżając się do wartości występującej w roztworze wodnym. Jeżeli jednak rozpuszczalnikiem jest aceton, to prze-

wodnictwo w obecności wody zmienia się równolegle ze zmianą lepkości. Należy stwierdzić, że anormalne zachowanie się roztworu występuje wtedy, gdy przewodnictwo jonu wodorowego wykazuje mechanizm podany przez Grotthussa. W alkoholowym roztworze jon wodorowy istnieje w postaci jonu ROH_2^+; po dodaniu wody zachodzi reakcja odwracalna



$$ROH_2^+ + H_2O \rightleftarrows ROH + H_3O^+.$$

Równowaga tego układu jest silnie przesunięta na prawo, co powoduje przejście znacznej części jonów ROH_2^+ w jony H_3O^+. W odróżnieniu od ROH_2^+ jon H_3O^+ nie wykazuje anormalnego przewodnictwa w roztworze alkoholowym, ponieważ w tym przypadku proton powinien by przechodzić od H_3O^+ do ROH, a położenie równowagi podanej reakcji wskazuje, że proces ten musi być powolny. Po dodaniu małych ilości wody do alkoholowego roztworu kwasu jon o anormalnym przewodnictwie zostaje zastąpiony przez jon, który może przewodzić prąd tylko w sposób normalny; przewodnictwo równoważnikowe powinno zatem znacznie zmaleć. Ze wzrostem ilości dodawanej wody coraz bardziej wzrasta prawdopodobieństwo przejścia protonu od H_3O^+ do cząsteczki dodawanej wody, tak że udział anormalnego przewodnictwa wzrasta; wobec tego przewodnictwo zaczyna zwiększać się dążąc do swej zwykłej wartości dla roztworu kwasu w czystej wodzie, wyższej oczywiście od odpowiedniej wartości dla roztworu alkoholowego.

Z początkowego spadku przewodnictwa, występującego po dodaniu niewielkich ilości wody do roztworu kwasu chlorowodorowego w alkoholu etylowym, można określić przewodnictwo jonu H_3O^+ w tym alkoholu. Otrzymana w ten sposób wartość przewodnictwa wynosi 16,8 $\Omega^{-1}cm^2$ w 25°C; jest ona zatem bliska odpowiedniej wartości dla jonu sodowego, wynoszącej 18,7 $\Omega^{-1}cm^2$ w tym roztworze. Wynika stąd, że jon H_3O^+ wykazuje w alkoholu etylowym tylko przewodnictwo normalne [25].

Oznaczanie rozpuszczalności elektrolitów trudno rozpuszczalnych. Jeżeli źle rozpuszczalny elektrolit dysocjuje w prosty sposób, to można obliczyć jego rozpuszczalność z pomiarów przewodnictwa. Jeżeli s oznacza rozpuszczalność w gramorównoważnikach na litr, a $\varkappa$ — przewodnictwo właściwe roztworu nasyconego, to następujące równanie wyraża przewodnictwo równoważnikowe roztworu:

$$\Lambda = 1000 \frac{\varkappa}{s}. \tag{26}$$

Na ogół roztwór będzie wystarczająco rozcieńczony, aby przewodnictwo równoważnikowe mało się różniło od przewodnictwa w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, a wielkość tę, jak uprzednio wykazano, można obliczyć z przewodnictwa jonów składowych. Ponieważ Λ jest znane, a $\varkappa$ roz-

tworu nasyconego można wyznaczyć doświadczalnie, wobec tego możliwe jest wyznaczenie rozpuszczalności s z równania (26).

Według podanych przez Kohlrauscha wartości przewodnictwa nasyconych roztworów czystego chlorku srebra przewodnictwo właściwe w temperaturze 25°C wynosiło $3{,}41 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1}$; przewodnictwo właściwe wody używanej do pomiarów wynosiło $1{,}60 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1}$, a więc przewodnictwo soli, obliczone z różnicy, miało wartość $1{,}81 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1}$. Tę wartość $\varkappa$ należy wstawić do równania (26). Zgodnie z tablicą 13 przewodnictwo równoważnikowe chlorku srebra w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim wynosi 138,3 $\Omega^{-1} cm^2$ w temperaturze 25°C. Jeżeli założyć, że jest to przewodnictwo równoważnikowe soli w roztworze nasyconym, to z równania (26) otrzymamy

$$s = 1000 \frac{\varkappa}{\Lambda} = \frac{1000 \cdot 1{,}81 \cdot 10^{-6}}{138{,}3} = 1{,}31 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g-równ}}{\text{l}}.$$

Za pomocą tej przybliżonej wartości stężenia roztworu nasyconego chlorku srebra można określić bardziej dokładnie rzeczywiste przewodnictwo równoważnikowe w roztworze o danym stężeniu z równania Onsagera (str. 113) i następnie znaleźć dokładniejszą wartość rozpuszczalności. Jednak w szczególnym przypadku chlorku srebra różnica między tymi wartościami leży prawie w granicach błędu doświadczenia.

Należy tu jednak pamiętać, że metoda ta daje właściwie stężenie jonowe roztworu nasyconego, które jest identyczne z rozpuszczalnością jedynie w przypadku całkowitej dysocjacji soli. Wyniki pomiarów przewodnictwa chlorku talawego dobrze to ilustrują: rozpuszczalność tej soli w temperaturze 18°C obliczona z danych Kohlrauscha dotyczących przewodnictwa wynosi $1{,}28 \cdot 10^{-2}$ g-równ/l, natomiast wartość oznaczona na drodze bezpośredniego pomiaru rozpuszczalności wynosi $1{,}32 \cdot 10^{-2}$ g-równ/l. Różnicę tę, której wartość jest w danym przypadku nieduża, można wyjaśnić niezupełną dysocjacją soli w roztworze nasyconym; stopień dysocjacji wynosi 128 : 132, tj. 0,97.

Jeżeli podczas dysocjacji źle rozpuszczalnej soli powstają jony zespolone, to rozpuszczalność oznaczona na podstawie pomiarów przewodnictwa może być obarczona dużym błędem. Tak np. rozpuszczalność szczawianu lantanowego w wodzie w temperaturze 25°C ma wartość $6{,}65 \cdot 10^{-6}$ g-równ/l. podczas gdy pomiar bezpośredni daje wartość $2{,}22 \cdot 10^{-5}$ g-równ/l, Różnica ta jest spowodowana częściowo niezupełną dysocjacją, a częściowo powstawaniem jonów zespolonych; szczawian lantanowy dysocjuje dając nie tylko zwykłe jony La^{+++} i $C_2O_4^{--}$, jak to zakłada się oznaczając rozpuszczalność na podstawie przewodnictwa; jednocześnie istnieją w roztworze nasyconym, i to w znacznych ilościach, jony zespolo-

ne, zawierające lantan i grupę szczawianową. Wobec tego wyniki otrzymane z pomiarów przewodnictwa roztworów nasyconych elektrolitów trudno rozpuszczalnych należy interpretować bardzo ostrożnie.

Oznaczanie zasadowości kwasów. Badając przewodnictwo soli sodowych szeregu kwasów O s t w a l d (1887) odkrył empiryczną zależność:

$$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} \approx 11b, \tag{27}$$

w której Λ_{1024} i Λ_{32} są przewodnictwami równoważnikowymi soli w temperaturze 25°C w rozcieńczeniach 1024 i 32 litry na gramorównoważnik, a b — zasadowością kwasu.

Dane zawarte w tablicy 20 zaczerpnięto z pracy Ostwalda, przy czym przewodnictwa równoważnikowe przeliczono z odwrotności jednostek Siemensa na $\Omega^{-1}cm^2$; jak wynika z tych danych, przytoczona wyżej zależność jest spełniana w przybliżeniu i można się nią posługiwać w celu oznaczenia zasadowości kwasu.

T a b l i c a 20

Zasadowość kwasów i przewodnictwo równoważnikowe soli

Sól sodowa kwasu	Λ_{1024}	Λ_{32}	Różnica	Zasadowość
Nikotynowego	85,0	73,8	11,2	1
Chinolinowego	104,9	83,4	21,5	2
1,2,4-Pirydynotrójkarbonowego	121,0	88,8	32,2	3
1,2,3,4-Pirydynoczterokarbonowego	131,1	87,3	43,8	4
Pirydynopięciokarbonowego	138,1	83,9	54,2	5

Metoda ta zawodzi w przypadku bardzo słabych kwasów, których sole są silnie zhydrolizowane w roztworach. Przytoczone w tablicy 20 dane są raczej wyjątkiem, gdyż zgodność z równaniem (27) nie zawsze jest tak dobra, jak to podane w tej tablicy liczby wykazują. Niemniej jednak reguła Ostwalda wyraża opisane uprzednio fakty, a mianowicie, że substancje o jednakowym typie wartościowości mają w pierwszym przybliżeniu jednakowe wartości stosunku przewodnictw w przypadku jednakowego stężenia równoważnikowego i że te wartości maleją ze wzrostem wartościowości jednego lub obu jonów. B r e d i g (1894) rozszerzył tę regułę na inne typy elektrolitów.

Rodzaje procesów dysocjacji soli. Większość jonów, z wyjątkiem jonu wodorowego, wodorotlenowego i jonów o długim łańcuchu, wykazuje wartość przewodnictwa jonowego około 60 $\Omega^{-1}cm^2$ w temperaturze 25°C;

fakt ten może posłużyć do wyjaśnienia rodzajów procesów dysocjacji roztworów elektrolitów. Podczas badania związków zespolonych stwierdzono, że szczególnie ważną rzeczą jest ustalenie, czy wiązanie atomu chlorowca lub innej grupy ujemnej jest typu atomowego (homeopolarnego), czy jonowego (heteropolarnego).

Jeżeli rodzaj procesu dysocjacji jest nie znany, nie można oznaczyć ciężaru równoważnikowego i obliczyć przewodnictwa równoważnikowego; w takim przypadku należy się posługiwać przewodnictwem m o l o w y m, zdefiniowanym na str. 44. W prostszym przypadku, gdy rozpatruje się szereg roztworów soli, z których każda zawiera jeden jon jednowartościowy (kation lub anion) i drugi jon o wartościowości z, jedna gramocząsteczka zawiera z gramorównoważników. Przewodnictwo molowe jest zatem z razy większe od równoważnikowego. Jeżeli średnie przewodnictwo równoważnikowe dowolnego jonu przyjmie się za równe 60, to przewodnictwo równoważnikowe dowolnej soli wynosi 120 $\Omega^{-1}cm^2$, a przewodnictwo molowe $120z$ $\Omega^{-1}cm^2$. W tablicy 21 podano przybliżone wartości przewodnictwa w temperaturze 25°C szeregu soli o różnych typach wartościowości, w których skład wchodzi jeden jon jednowartościowy.

Tablica 21

Przybliżone wartości przewodnictwa molowego soli o różnych typach wartościowości

Typ wartościowości	Przewodnictwo molowe, $\Omega^{-1}cm^2$
Jedno-jedno	120
Jedno-dwu albo dwu-jedno	240
Jedno-trój albo trój-jedno	360
Jedno-cztero albo cztero-jedno	480

Doświadczalne wartości przewodnictwa molowego amoniakatów platyny o stężeniu 0,001m na ogół zgadzają się z przewidywanymi wartościami, jak widać z następujących danych:

	Przewodnictwo molowe $\Omega^{-1}cm^2$
$[Pt(NH_3)_4]^{++}2Cl^-$	260
$[Pt(NH_3)_3]^+Cl^-$	116
$K^+[Pt(NH_3)Cl_3]^-$	107
$2K^+[PtCl_6]^{--}$	267

Inny przedstawiciel tej grupy $Pt(NH_3)_2Cl_2$ jest nieelektrolitem, a więc nie dysocjuje w roztworze, oba atomy chloru są zatem związane atomowo bezpośrednio z atomem centralnym platyny.

Miareczkowanie konduktometryczne. Mocne kwasy. Podczas dodawania mocnej zasady, np. wodorotlenku sodowego, do roztworu mocnego kwasu, np. kwasu solnego, zachodzi reakcja:



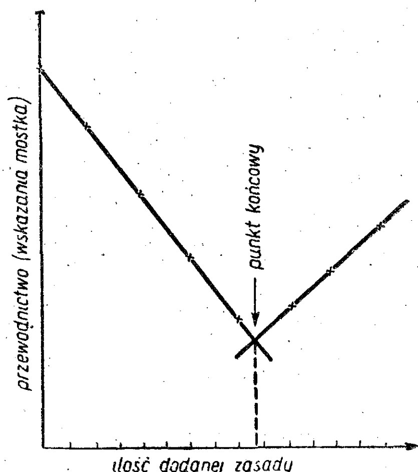
$$(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) = Na^+ + Cl^- + H_2O\,.$$

W miarę postępu reakcji dobrze przewodzące jony wodorowe, znajdujące się początkowo w roztworze, są zastępowane przez jony sodowe o znacznie mniejszym przewodnictwie. Innymi słowy, następuje spadek przewodnictwa roztworu, ponieważ powstała sól ma niższe przewodnictwo niż mocny kwas, z którego ona powstała. Dodawaniu zasady do roztworu kwasu towarzyszy więc spadek przewodnictwa elektrycznego roztworu. Gdy zobojętnienie jest zupełne, dalsze dodawanie zasady powoduje wzrost przewodnictwa elektrycznego, ponieważ jony wodorotlenowe już nie są zużywane w żadnej reakcji. Wobec tego w punkcie zobojętnienia występuje minimum przewodnictwa układu, co pozwala na oznaczenie punktu równoważnikowego. Przedstawiając na wykresie przewodnictwo właściwe roztworu kwasu w zależności od objętości dodawanej zasady otrzyma się krzywą podaną na rysunku 24. Jeśli roztwór wyjściowy jest dostatecznie rozcieńczony i objętość jego zmienia się wobec tego nieznacznie podczas miareczkowania, wtedy przewodnictwo właściwe będzie w przybliżeniu proporcjonalne do stężenia nie zobojętnionego kwasu lub wolnej zasady obecnej w roztworze w danej chwili. Wobec tego podczas miareczkowania kwasu zasadą przewodnictwo właściwe zmienia się liniowo w zależności od ilości dodawanej zasady. Wykres przedstawiony na rysunku 24 składa się z 2 linii prostych, przecinających się w punkcie równoważnikowym (zobojętnienia).

Podczas miareczkowania mocnego kwasu słabą zasadą, np. wodnym roztworem amoniaku, pierwsza część krzywej miareczkowania odpowiadająca zobojętnianiu kwasu i zastępowaniu go przez sól będzie bardzo podobna do pierwszej części krzywej, przedstawionej na rysunku 24, ponieważ obie sole są mocnymi elektrolitami. Jednak po osiągnięciu punktu równoważnikowego przewodnictwo pozostanie niemal stałe, ponieważ swobodna zasada jest słabym elektrolitem i wobec tego ma bardzo małe przewodnictwo w porównaniu z przewodnictwem kwasu lub soli.

Oznaczanie końcowego punktu miareczkowania na podstawie pomiaru przewodnictwa nazywa się *miareczkowaniem konduktometrycznym* [26]. Do celów praktycznych nie jest konieczne poznanie wartości przewodnictwa właściwego roztworu, lecz, jak to zostanie niżej wyjaśnione, wy-

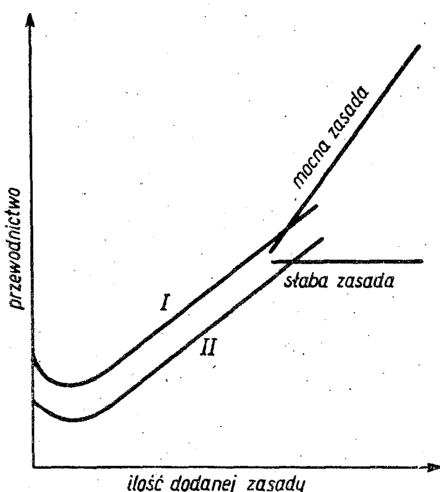
starczy oznaczenie dowolnej wielkości do niego proporcjonalnej. Odczytywane przewodnictwo odpowiadające rozmaitym objętościom dodawanego roztworu miareczkującego wyraża się graficznie jako funkcję tych objętości, co obrazuje rysunek 24. Stężenie dodawanego roztworu winno być przynajmniej 10 razy większe od stężenia roztworu miareczkowanego dla uniknięcia dużych zmian objętości. W tym celu roztwór miareczkowany rozcieńcza się korzystając z tego, że metodę konduktometryczną można stosować w przypadku mocnych kwasów do stężenia 0,0001n. Ze względu na liniową zmianę przewodnictwa elektrolitycznego wystarczy wykonanie 6 do 8 odczytów zawartych w przedziale przed punktem końcowym (zobojętnienia) i za nim oraz wykreślenie dwóch prostych przechodzących przez nie, jak to przedstawiono na rysunku 24; punkt przecięcia tych prostych jest szukanym punktem końcowym miareczkowania. Metoda miareczkowania konduktometrycznego może dawać wyniki o dużej dokładności, jeżeli będzie utrzymana stała temperatura i uwzględniona zmiana objętości podczas miareczkowania. Jak już wspomniano, metodę tę stosować można do roztworów bardzo rozcieńczonych, jednak w nieobecności innych elektrolitów, wobec nich bowiem zmiana przewodnictwa byłaby nieznaczną częścią całkowitego przewodnictwa i oznaczenie jej mogłoby być niedokładne.



24. Miareczkowanie konduktometryczne mocnego kwasu mocną zasadą.

S ł a b e k w a s y. Podczas miareczkowania niezbyt słabego kwasu, np. kwasu octowego, mocną zasadą, np. wodorotlenkiem sodowym, otrzymuje się krzywą miareczkowania I przedstawioną na rysunku 25. Początkowy roztwór słabego kwasu ma niskie przewodnictwo i dodatek zasady może spowodować jego dalsze zmniejszenie, pomimo tworzenia się dobrze przewodzącej soli, octanu sodowego. Zjawisko to wywołane jest działaniem wspólnego anionu octanowego, który cofa dysocjację kwasu octowego. Jednak w miarę dodawania zasady przewodnictwo silnie zdysocjowanej soli przewyższy przewodnictwo zastępowanego przez nią słabego kwasu i przewodnictwo właściwe roztworu zacznie rosnąć. Po przekroczeniu punktu równoważnikowego przewodnictwo wzrasta jeszcze szybciej wskutek rosnącego nadmiaru wolnej zasady; krzywa jest wtedy równoległa do odpowiedniej gałęzi krzywej, przedstawionej na rysunku 24.

Podczas miareczkowania słabego kwasu słabą zasadą pierwsza część krzywej miareczkowania jest podobna do początkowej części krzywej miareczkowania mocną zasadą, ponieważ sól jest silnym elektrolitem, mimo że odpowiedni kwas i zasada są słabe. Po przekroczeniu punktu równoważnikowego przewodnictwo nie zmienia się, ponieważ udział swobodnej słabej zasady w przewodnictwie jest niewielki. Całą krzywą miareczkowania przedstawia rysunek 25,II. W tym przypadku proste przecinają się pod większym kątem niż na rysunku 25,I przedstawiającym przebieg miareczkowania mocną zasadą; zatem przy miareczkowaniu konduktometrycznym dla oznaczenia punktu zobojętnienia niezbyt słabego kwasu wygodniej jest miareczkować słabą niż mocną zasadą. Dopóki w roztworze znajduje się nadmiar kwasu lub zasady, hydroliza soli ulega cofnięciu, lecz w pobliżu punktu równoważnikowego sól słabego kwasu i słabej zasady ulega całkowitemu rozkładowi wskutek działania wody, przy czym wartości przewodnictwa nie leżą już na przedstawionych wyżej krzywych. Określając graficznie punkt zobojętnienia można jednak te odczyty pominąć.

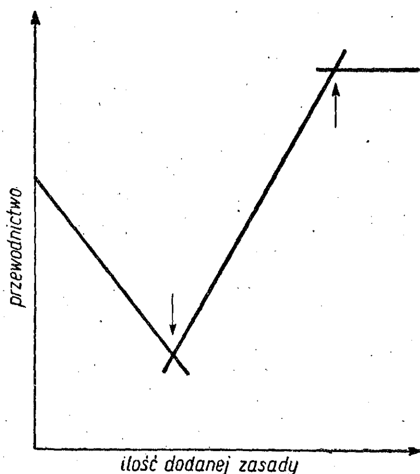


25. Miareczkowanie konduktometryczne słabego kwasu.

W przypadku miareczkowania bardzo słabego kwasu, np. fenolu lub kwasu borowego, lub podczas miareczkowania bardzo rozcieńczonego roztworu niezbyt słabego kwasu przewodnictwo roztworu wyjściowego jest niskie i dodatek zasady nie powoduje spadku przewodnictwa, jak w przykładzie przedstawionym na rysunku 25. Od samego początku procesu zobojętniania przewodnictwo roztworu wzrasta, ponieważ bardzo słaby kwas jest zastępowany przez sól, która jest mocnym elektrolitem. Po osiągnięciu punktu równoważnikowego przewodnictwo roztworu zaczyna rosnąć szybciej — jeżeli do miareczkowania używa się mocnej zasady — wobec tego punkt końcowy można oznaczyć w normalny sposób.

Dzięki daleko posuniętej hydrolizie soli słabej zasady i bardzo słabego kwasu, nawet gdy nadmiar kwasu jest bardzo duży, nie można używać słabej zasady dla konduktometrycznego oznaczania punktu końcowego miareczkowania.

Jedną z cennych zalet metody miareczkowania konduktometrycznego jest możliwość wykonywania analizy mieszanin mocnego i słabego kwasu podczas jednorazowego miareczkowania. Rysunek 26 ilustruje przebieg takiego miareczkowania słabą zasadą; początkowe obniżenie przewodnictwa jest powodowane zobojętnianiem silnego kwasu, po czym następuje wzrost przewodnictwa na skutek zastępowania słabego kwasu jego solą. Po ukończeniu zobojętnienia przewodnictwo zmienia się nieznacznie pod wpływem nadmiaru słabej zasady. Pierwszy punkt przecięcia odpowiada ilości mocnego kwasu w mieszaninie, a różnica między pierwszym i drugim punktem przecięcia jest równoważna ilości słabego kwasu.



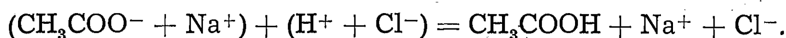
26. Miareczkowanie konduktometryczne mieszaniny kwasu mocnego i słabego.

M o c n e i s ł a b e z a s a d y. Podczas miareczkowania zasady kwasem otrzymuje się wyniki zupełnie analogiczne do opisanych już dla procesu odwrotnego. Podczas zobojętniania mocnej zasady jon hydroksylowy, mający wysokie przewodnictwo, jest zastępowany anionem o mniejszym przewodnictwie, co powoduje spadek przewodnictwa układu w miarę dodawania kwasu. Podczas miareczkowania mocnym kwasem osiąga się wzrost przewodnictwa roztworu po przekroczeniu punktu końcowego, podobnie jak to przedstawia rysunek 24; w przypadku słabego lub bardzo słabego kwasu przewodnictwo elektryczne prawie nie ulega zmianie. Podczas miareczkowania kwasem o średniej mocy następuje nieznaczny wzrost przewodnictwa po osiągnięciu punktu końcowego. We wszystkich tych przypadkach krzywe przecinają się pod dosyć ostrym kątem; jeżeli można uniknąć dostępu CO_2 z powietrza, to najlepszą metodą miareczkowania konduktometrycznego kwasów dowolnie słabych jest dodawanie roztworu kwasu do wzorcowego roztworu mocnej zasady.

Miareczkowanie konduktometryczne zasad słabych i średnich jest podobne do miareczkowania odpowiednich kwasów. Podobnie można również miareczkować mieszaninę mocnej i słabej zasady słabym kwasem; wyniki są analogiczne do podanych na rysunku 26.

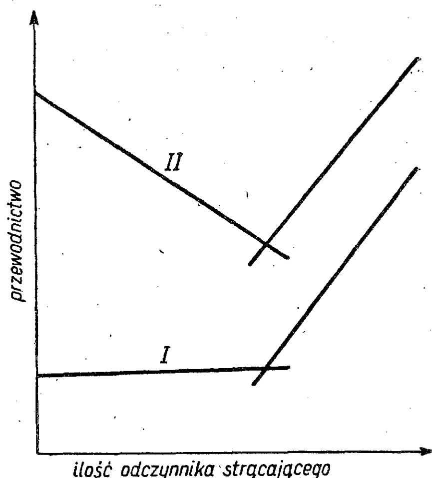
O z n a c z a n i e s o l i. Metodę konduktometryczną można stosować do miareczkowania mocnym kwasem, np. solnym, soli słabego kwasu, np.

octanu sodowego. W tym przypadku mocny kwas zastępuje kwas słaby w soli, np.



$$(CH_3COO^- + Na^+) + (H^+ + Cl^-) = CH_3COOH + Na^+ + Cl^-.$$

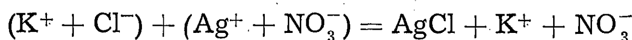
W reakcji tej silnie zdysocjowany octan sodowy zostaje zastąpiony przez silnie zdysocjowany chlorek sodowy i prawie niezdysocjowany kwas octowy. Ponieważ jon chlorowy ma nieco większe przewodnictwo niż jon octanowy, więc w tym szczególnym przypadku przewodnictwo roztworu na początku miareczkowania powoli rośnie, chociaż w innych warunkach przewodnictwo może nieco zmaleć lub zachowywać prawie stałą wartość; na ogół przewodnictwo elektrolitu zmienia się nieznacznie. Po przekroczeniu punktu końcowego, wyznaczonego przez dwie przecinające się proste, wolny mocny kwas wywołuje znaczny wzrost przewodnictwa.



27. Miareczkowanie konduktometryczne w przypadku reakcji strącania osadów.

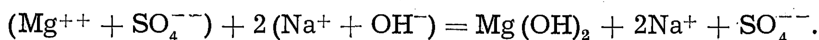
W podobny sposób można miareczkować sól słabej zasady i mocnego kwasu mocną zasadą, np. chlorek amonowy wodorotlenkiem sodowym. Metodę konduktometryczną można również stosować do miareczkowania mocnym kwasem mieszaniny słabej zasady z solą słabego kwasu, np. wodorotlenku amonowego z octanem sodowym; pierwsze załamanie krzywej miareczkowania odpowiada wtedy zobojętnieniu zasady, drugie — zakończeniu reakcji wymiany. W ten sam sposób można również miareczkować mocną zasadą mieszaninę słabego kwasu z solą słabej zasady.

R e a k c j e w y t r ą c a n i a o s a d ó w. W reakcjach prowadzących do wytrącania osadów jedna sól zostaje wymieniona na równoważną ilość drugiej soli, np. chlorek potasowy na azotan potasowy, i w pierwszym etapie przewodnictwo praktycznie nie ulega zmianie:



$$(K^+ + Cl^-) + (Ag^+ + NO_3^-) = AgCl + K^+ + NO_3^-$$

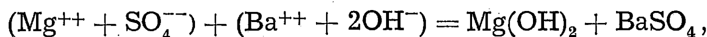
albo



$$(Mg^{++} + SO_4^{--}) + 2(Na^+ + OH^-) = Mg(OH)_2 + 2Na^+ + SO_4^{--}.$$

Jednakże po osiągnięciu punktu równoważnikowego dodatek nadmiaru soli wywołuje gwałtowny wzrost przewodnictwa, co pozwala na wyznaczenie punktu końcowego reakcji (rys. 27,I).

W przypadku gdy oba produkty reakcji są trudno rozpuszczalne, jak np. w przypadku miareczkowania siarczanu magnezowego wodorotlenkiem barowym:

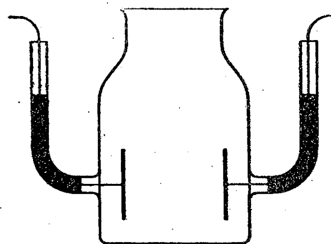


$$(Mg^{++} + SO_4^{--}) + (Ba^{++} + 2OH^-) = Mg(OH)_2 + BaSO_4,$$

przewodnictwo elektrolityczne roztworu maleje od samego początku miareczkowania, jednak po osiągnięciu punktu końcowego przewodnictwo zaczyna rosnąć na skutek pojawienia się wolnego wodorotlenku barowego (rys. 27,II).

W przypadku reakcji wytrącania osadów metoda konduktometryczna nie daje takiego stopnia dokładności, jak w innych reakcjach przytoczonych poprzednio, co można wyjaśnić powolnym wydzielaniem się osadu i związanym z tym przesycaniem roztworu, stratami roztworu miareczkującego, powodowanymi adsorpcją na osadzie, oraz innymi jeszcze przyczynami [27]. Najlepsze wyniki otrzymano posługując się rozcieńczonymi roztworami w obecności dość dużych ilości alkoholu etylowego obniżającego rozpuszczalność osadu i zmniejszającego adsorpcję.

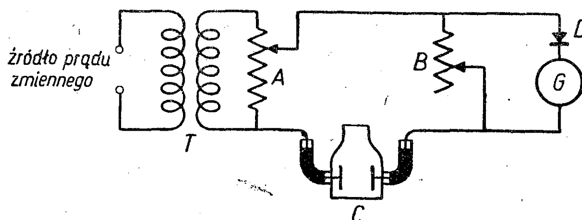
Miareczkowanie konduktometryczne; metody doświadczalne. Naczynie do miareczkowania może mieć kształt dowolny; elektrody powinny być umieszczone pionowo w celu umożliwienia mieszania cieczy miareczkowanej (rys. 28). Do oznaczania przewodnictwa można używać zwykłego mostka Wheatstone'a lub innej prostej metody. Jeżeli zastosuje się układ, którego schemat podano na rysunku 9, i opór R będzie stały, przewodnictwo właściwe roztworu w naczyniu pomiarowym — czego można łatwo dowieść — będzie proporcjonalne do $\frac{dc}{bd}$. Stosując inną metodę pomiaru używa się w ramionach mostka jednakowych oporów, tj. $R_3 = R_4$ na schemacie rysunku 8 albo $bd = dc$ na schemacie rysunku 9, i reguluje opór w trzeciej gałęzi mostka. Gdy osiągnie się równowagę mostka, opór naczynia staje się równy oporowi R_2 na rysunku 8 lub oporowi R na rysunku 9. Stosując dwie szeregowo połączone opornice dekadowe (lub dwa inne opory wzorcowe), z których jeden używa się do regulacji przybliżonej, a drugi — do dokładnej, można dokonać w ten sposób bezpośredniego odczytu naczynia; wielkość odwrotna do znalezionej jest proporcjonalna do przewodnictwa właściwego i służy do wykreślenia krzywej miareczkowania.



28. Naczynie do miareczkowania konduktometrycznego.

Ponieważ dla większości oznaczeń nie wymaga się zbyt dużej dokładności, w wielu typach przyrządów do miareczkowania konduktometrycz-

nego rezygnuje się w pewnym stopniu z dokładności dla większej wygody pomiaru [28]. W pewnych przypadkach zachowuje się układ mostka Wheatstone'a, lecz słuchawkę zastępuje się detektorem optycznym (patrz str. 48). W innych uproszczonych metodach miareczkowania konduktometrycznego prąd zmienny przepływa wprost przez naczynie i jego natęże-



29. Schemat układu zasilanego prądem zmiennym do miareczkowania konduktometrycznego.

nie mierzy się odpowiednim przyrządem włączonym szeregowo. Jeżeli napięcie przyłożone jest stałe, natężenie jest zgodnie z prawem Ohma — wprost proporcjonalne do przewodnictwa układu. Do celów analitycznych wystarczy oznaczyć jedynie z m i a n ę przewodnictwa podczas miareczkowania; w tym celu wystarczy znać natężenie prądu przy stałym napięciu. Schemat takiego urządzenia podano na rysunku 29; jako źródło prądu używany jest prąd z sieci o napięciu obniżonym do 3—5 V przez transformator *T*. Uzwojenie wtórne transformatora włączone jest do obwodu składającego się z naczynia do miareczkowania, galwanometru prądu stałego *G* i prostownika *D*; opory *A* i *B* po 400 omów każdy służą jako boczniki do regulacji natężenia prądu do wartości odpowiedniej dla galwanometru. Jako prostownika można użyć kryształu prostującego, prostownika kuprytowego lub odpowiedniego układu lampowego prostującego i wzmacniającego prąd; rolę *D* i *G* może spełniać również mikroamperomierz prądu zmiennego. Roztwór miareczkowany umieszcza się w naczyniu *C*, a następnie dobiera się opory *A* i *B* i mierzy natężenie prądu za pomocą *G*; następnie wykonuje się miareczkowanie i przedstawia graficznie natężenie prądu jako funkcję dodawanej objętości roztworu miareczkującego. Punkt końcowy — jak wykazano wyżej — oznacza się graficznie w miejscu przecięcia dwóch części krzywej miareczkowania.

Zadania

1. W naczyniu do pomiarów przewodnictwa znajdują się dwie równoległe elektrody o powierzchni 1,25 cm^2, w odległości 10,50 cm; zmierzony opór naczynia, wypełnionego roztworem elektrolitu, wynosi 1995,6 Ω. Obliczyć stałą naczynia i przewodnictwo właściwe roztworu.

2. Porównując opór naczynia służącego do pomiaru przewodnictwa (Z_4), wypełnionego rtęcią, w temperaturze 0°C, z oporem wzorca oma otrzymano [29] wartość 0,999076 Ω. Następnie naczynie Z_4 i inne naczynie Y_1 wypełniono kwasem siarkowym; stosunek oporów $\frac{Y_1}{Z_4}$ wynosił 0,107812. Stosunek oporu trzeciego naczynia N_2 do oporu Y_1, tj. $\frac{N_2}{Y_1}$ wynosił 0,136564. Oznaczyć stałą naczynia N_2, wyznaczając opór właściwy rtęci w temperaturze 0°C z danych na str. 13. (Należy zauważyć, że otrzymana wartość jest o 0,014% wyższa od rzeczywistej, ponieważ w przypadku wypełnienia naczynia rtęcią lub kwasem siarkowym istnieje różnica w przebiegu linii sił pola elektrycznego.

3. Naczynie do pomiarów przewodnictwa, o stałej 2,485 cm^{-1}, napełniono 0,01n roztworem chlorku potasowego w temperaturze 25°C; wartość Λ tego roztworu wynosi 141,3 $\Omega^{-1}cm^2$. Obliczyć wartość mierzonego oporu roztworu w naczyniu, jeżeli przewodnictwo właściwe wody, której używano jako rozpuszczalnika, wynosi $1{,}0 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}cm^{-1}$.

4. Zmierzony opór 0,1n roztworu chlorku potasowego w temperaturze 25°C w wodzie o przewodnictwie właściwym $0{,}8 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}cm^{-1}$ wynosi w danym naczyniu 3468,86 Ω; 0,1n roztwór innej soli przyrządzony w tej samej wodzie wykazuje w tym naczyniu opór 4573,42 Ω. Wyliczyć przewodnictwo właściwe badanego roztworu w temperaturze 25°C.

5. Opór naczynia do pomiarów przewodnictwa, zawierającego 0,01n roztwór chlorku potasu, wynosi 2573 Ω w temperaturze 25°C. Opór tego samego naczynia, napełnionego 0,2n roztworem kwasu octowego, wynosi 5085 Ω. Korzystając z danych, przytoczonych w rozdziale II, obliczyć: a) stałą naczynia, b) opór właściwy roztworów chlorku potasowego i kwasu octowego i c) stosunek przewodnictw $\frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ dla 0,2n kwasu octowego (przewodnictwo wody można pominąć).

6. Korzystając z danych zawartych w tablicach 10 i 13 obliczyć przewodnictwa równoważnikowe 0,1n chlorku sodowego, 0,1n azotanu barowego i 0,001n siarczanu magnezowego w temperaturze 25°C (wyniki porównać z wartościami przytoczonymi w tablicy 8).

7. Podczas miareczkowania 100 ml kwasu solnego roztworem wodorotlenku sodowego o stężeniu 1,045n otrzymano następujące wartości oporów:

NaOH, ml . . .	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Opór, Ω	2564	3521	5650	8065	4831	3401

Oznaczyć stężenie kwasu.

8. 0,01n roztwór kwasu solnego (Λ = 412,0) umieszczono w naczyniu o stałej 10,35 cm i zmiareczkowano bardziej stężonym roztworem wodorotlenku sodowego. Zakładając, że przewodnictwo równoważnikowe każdego elektrolitu zależy tylko od całkowitego stężenia jonów w roztworze, przedstawić graficznie zmianę przewodnictwa roztworu podczas dodawania ilości wodorotlenku sodowego, wynoszących 25, 50, 75, 100, 125 i 150% ilości zasady koniecznej do zupełnego zobojętnienia. Przewodnictwo równoważnikowe chlorku potasowego można przyjąć za 118,5 $\Omega^{-1}cm^2$; zmianę objętości roztworu podczas miareczkowania można pominąć.

9. Shedlovsky [30] otrzymał następujące wartości przewodnictwa równoważnikowego chlorku potasowego o różnych stężeniach w temperaturze 25°C:

Stężenie, n	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,001
Λ, $\Omega^{-1}cm^2$	128,96	133,37	138,34	141,27	143,55	146,95

Obliczyć przewodnictwo równoważnikowe soli w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, metodą opisaną na str. 69; wartości *A* i *B* można przyjąć za równe odpowiednio 60,2 i 0,229.

10. Do dwóch elektrod oddalonych o 9,8 cm przyłożono różnicę potencjałów 5,6 V Jaką odległość w tym polu może przejść jon amonowy w ciągu 1 godziny w rozcieńczonym roztworze soli amonowej w temperaturze 25°C.

11. Nasycony roztwór chlorku srebra, umieszczony w naczyniu do pomiaru przewodnictwa o stałej 0,1802, wykazuje opór 67,953 Ω w temperaturze 25°C. W tym samym naczyniu opór wody, używanej jako rozpuszczalnik, wynosi 212,180 Ω. Zakładając, że sól ta jest zdysocjowana całkowicie w nasyconym roztworze wodnym, obliczyć jej rozpuszczalność w temperaturze 25°C.

Literatura

1. Hall, Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **41**, 1515 (1919); Jones, Josephs, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 1049 (1928); Luder, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 89 (1940); Jones, Mysels, Juda, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 2919 (1940).
2. Jones, Bradshaw, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 1780 (1933); Jones, Prendergast, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 731 (1937); Bremner, Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2371 (1937); Davies, *J. Chem. Soc.* 432, 1326 (1937).
3. Jones, Bollinger, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 411 (1931); Washburn, *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 2431 (1916).
4. Shedlovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1411 (1932).
5. Jones, Josephs, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 1049 (1928); Luder, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 89 (1940).
6. Shedlovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 1793 (1930).
7. Kraus, Dexter, *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 2468 (1922); Bencowitz, Hotchkiss, *J. Phys. Chem.* **29**, 705 (1925); Stuart, Wormwell, *J. Chem. Soc.* 85 (1930).
8. Vogel, Jeffery, *J. Chem. Soc.* 1201 (1931).
9. Kolthoff, *Rec. trav. chim.* **48**, 664 (1929); Davies, *Trans. Faraday Soc.* **25**, 129 (1929); Davies, The Conductivity of Solutions, 1933, rozdział IV.
10. Davies, *Trans. Faraday Soc.* **28**, 607 (1932); MacInnes, Shedlovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1429 (1932); Jeffery, Vogel, Lowry, *J. Chem. Soc.* 1637 (1933); 166 (1934); 21 (1935).
11. Eastman, *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 1648 (1920); Brönsted, Nielsen, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 1478 (1935); Andrews, Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 871 (1938).
12. La Mer, Downes, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 888 (1931); Fuoss, Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 21 (1933); Bent, Dorfman, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1924 (1935).
13. Malsch, Wien, *Ann. Physik.* **83**, 305 (1927); Neese, *Ann. Physik.* **8**, 929 (1931); Wien, *Ann. Physik.* **11**, 429 (1931); Schiele, *Physik. Z.* **35**, 632 (1934).

14. MacInnes, The Principles of Electrochemistry, 1939, str. 339.
15. Noyes i in., *J. Am. Chem. Soc.* **32**, 159 (1910); Kraus, Electrically Conducting Systems, 1922, rozdział VI.
16. Walden, *Z. physik. Chem.* **94**, 263 (1920); **100**, 512 (1922).
17. Fuoss, Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 21 (1933).
18. Shedlovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1405 (1932).
19. MacInnes, *J. Franklin Inst.* **225**, 661 (1938); MacInnes, The Principles of Electrochemistry, 1939, str. 342.
20. Körber, *Z. physik. Chem.* **67**, 212 (1909); Adams, Hall, *J. Phys. Chem.* **35**, 2145 (1931); Zisman, *Phys. Rev.* **39**, 151 (1932).
21. Walden i in., *Z. physik. Chem.* **107**, 219 (1923); **114**, 297 (1925); **123**, 429 (1926); Salts, Acids and Bases, 1929; Ulich, *Fortschritte der Chemie, Physik and phys. Chem.* **18**, Nr 10 (1926); *Trans. Faraday Soc.* **23**, 388 (1927); Barak, Hartley, *Z. phys. Chem.* **165**, 273 (1933); Coates, Taylor, *J. Chem. Soc.* 1245, 1495 (1936); Longsworth, MacInnes, *J. Phys. Chem.* **43**, 239 (1939).
22. La Mer i in., *J. Chem. Phys.* **3**, 406 (1935); 9, 265 (1941); *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1642 (1936); **59**, 2425 (1937); Longsworth, MacInnes, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1666 (1937).
23. Hückel, *Z. Elektrochem.* **34**, 546 (1928); Bernal, Fowler, *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933); Wannier, *Ann. Physik* **24**, 545, 569 (1935); Stearn, Eyring, *J. Chem. Phys.* **5**, 113 (1937); Glasstone, Laidler, Eyring, The Theory of Rate Processes, 1941, rozdział IV, tłum. rosyjskie 1948.
24. Hammett, Lowenheim, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 2620 (1934).
25. Goldschmidt, *J. Physik. Chem.* **89**, 129 (1914).
26. Kolthoff, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* **2**, 225 (1930); Davies, The Conductivity of Solutions, 1933, rozdział XIX; Glasstone, *Ann. Rep. Chem. Soc.* **30**, 294 (1933); Britton, Conductometric Analysis, 1934; Jander, Pfundt, Böttger's, Physikalische Methoden der analytischen Chemie, 1935, część II.
27. Van Suchtelen, Itano, *J. Am. Chem. Soc.* **36**, 1793 (1914); Harned, *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 252 (1917); Freak, *J. Chem. Soc.* **115**, 55 (1919); Lucasse, Abrahams, *J. Chem. Ed.* **7**, 341 (1930); Kolthoff, Kameda, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* **3**, 129 (1931).
28. Treadwell, Paoloni, *Helv. Chim. Acta* **8**, 89 (1925); Callan, Horrobin, *J. Soc. Chem. Ind.* **47**, 329T (1928).
29. Jones, Bradshaw, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 1780 (1933).
30. Shedlovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1405 (1932).

ROZDZIAŁ III

TEORIA PRZEWODNICTWA ELEKTROLITÓW

Zmiana prędkości jonów. Jak wykazano na str. 75, przewodnictwo równoważnikowe elektrolitu zależy od liczby jonów, ich naboju i prędkości. Dla danej substancji rozpuszczonej wielkość naboju jest stała i wobec tego zmiana przewodnictwa równoważnikowego towarzysząca zmianie stężenia oznacza, że następuje albo zmiana liczby znajdujących się w roztworze jonów, albo zmiana ich prędkości, albo też zmiana obu tych wielkości jednocześnie.

W początkowym stadium rozwoju teorii dysocjacji elektrolitycznej Arrhenius milcząco zakładał, że prędkości jonów nie zależą od stężenia roztworu, a więc że zmiana przewodnictwa równoważnikowego podczas zmiany stężenia zależy tylko od zmiany liczby jonów powstających z 1 gramorównoważnika elektrolitu. Innymi słowy, zmiana przewodnictwa równoważnikowego powinna być przypisana zmianie stopnia dysocjacji. W rozcieńczeniu nieskończenie wielkim wszystkie elektrolity są prawdopodobnie całkowicie zdysocjowane na jony, a więc jeżeli prędkości jonów nie zależą od stężenia roztworu, to stąd wynika, że stosunek przewodnictwa równoważnikowego Λ w roztworze o dowolnym stężeniu do przewodnictwa równoważnikowego w roztworze nieskończenie rozcieńczonym Λ_0, tj. $\frac{\Lambda}{\Lambda_0}$, powinien być równy stopniowi dysocjacji elektrolitu. Dlatego przez wiele lat po ukazaniu się pracy Arrheniusa tę wielkość, która nosi dziś niekiedy nazwę: „stosunku przewodnictw" (str. 66) utożsamiano ze stopniem dysocjacji.

Istnieją przekonywające dane, pozwalające sądzić, że podczas zmiany stężenia elektrolitu zmieniają się również prędkości jonów, a więc fakt, że stosunek przewodnictw $\frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ różni się coraz bardziej od jedności w miarę wzrostu stężenia, nie może być powodowany tylko spadkiem stopnia dysocjacji. Dla roztworów mocnych elektrolitów, w których stężenie jonów jest bardzo duże, wzajemne oddziaływanie jonów o nabojach przeciwnych prowadzi do znacznego zmniejszenia prędkości jonów w miarę

wzrostu stężenia roztworu. W tych warunkach wielkość $\frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ nie ma związku ze stopniem dysocjacji. W roztworach słabych elektrolitów liczba jonów w jednostce objętości jest stosunkowo nieduża, a zatem i wzajemne oddziaływanie jonów, powodujące zmniejszenie ich prędkości, jest nieznaczne. Wobec tego prędkości jonów nieznacznie zmieniają się w miarę zmiany stężenia i stosunek przewodnictw z wystarczającą dokładnością jest równy stopniowi dysocjacji. Jednak i w tym przypadku, jak wykażemy dalej, powinno się wprowadzać pewną poprawkę uwzględniającą wpływ sił międzyjonowych.

Stopień dysocjacji. Wyrażenie określające stopień dysocjacji, potrzebne w dalszych rozważaniach, opiera się na rozpatrzeniu zależności przewodnictwa równoważnikowego roztworu od prędkości jonów. Na str. 76 wykazano, że prędkość jonu w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim pod działaniem gradientu potencjału równego 1 $\frac{V}{cm}$ wynosi $\frac{\lambda^0}{F}$, przy czym wyprowadzono tę wielkość zakładając, że elektrolit jest całkowicie zdysocjowany. Analiza tego wyprowadzenia wykazuje, że odnosi się ono do roztworów o dowolnym stężeniu; jedyna różnica polega na tym, że jeżeli elektrolit nie jest całkowicie zdysocjowany, to należy uwzględnić w obliczeniach rzeczywiste stężenie j o n ó w. Jeżeli α jest prawdziwym stopniem dysocjacji, a c całkowitym (stechiometrycznym) stężeniem roztworu, to dla określenia ilości elektryczności przenoszonej przez jony należy stosować stężenie jonowe równe $\alpha c \frac{\text{g-równ}}{l}$. Jednakże obliczając przewodnictwo równoważnikowe używa się jak dawniej sumarycznego stężenia c. Na skutek tej zmiany równanie (19) (str. 77) przybierze następującą postać:

$$\alpha F(u_+ + u_-) = \lambda_+ + \lambda_- = \Lambda, \tag{1}$$

gdzie λ_+ i λ_- są rzeczywistymi przewodnictwami jonowymi, Λ — przewodnictwem równoważnikowym roztworu, u_+ i u_- — ruchliwościami jonów w tym roztworze i α — stopniem dysocjacji w roztworze o danym stężeniu. Wobec tego

$$\frac{\alpha F(u_+ + u_-)}{F(u_+^0 + u_-^0)} = \frac{\Lambda}{\Lambda_0},$$

skąd

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \cdot \frac{(u_+^0 + u_-^0)}{(u_+ + u_-)}. \tag{2}$$

W przypadku słabych elektrolitów suma $(u_+^0 + u_-^0)$ w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim różni się nieznaczne od sumy $(u_+ + u_-)$ roztworów o danym stężeniu; dlatego też stopień dysocjacji słabego elektrolitu jest równy w przybliżeniu stosunkowi przewodnictw, jak to stwierdzono poprzednio.

Jeżeli w równaniu (1) wyodrębnimy osobne składniki dla jonów dodatnich i ujemnych, to

$$\alpha F u_i = \lambda_i \tag{3}$$

dla każdego jonu, a więc

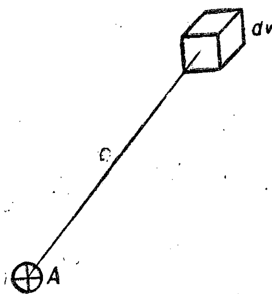
$$\frac{\alpha F u_i}{F u_i^0} = \frac{\lambda_i}{\lambda_i^0},$$

skąd

$$\alpha = \frac{\lambda_i}{\lambda_i^0} \cdot \frac{u_i^0}{u_i}, \tag{4}$$

gdzie λ_i i u_i są to odpowiednio przewodnictwo równoważnikowe i ruchliwość jonu rodzaju „i" w danym roztworze.

Przyciąganie międzyjonowe; chmura jonowa. Noyes (1904), Sutherland (1906), Bjerrum (1909), Milner (1912) i inni przypuszczali, że siły przyciągania międzyjonowego mogą w pewnym stopniu wpływać na przewodnictwo elektrolitów, szczególnie w przypadku elektrolitów mocnych. Współczesne jednak ilościowe ujęcie tej teorii jest związane przede wszystkim z pracami Debye'a i Hückela, a dalsze ich rozwinięcie zawdzięcza się głównie pracom Onsagera i Falkenhagena [1]. Podstawowym postulatem *teorii Debye'a i Hückela* jest, że każdy jon jest otoczony *chmurą jonową* o znaku przeciwnym. Można przypuszczać, że chmura ta powstaje w następujący sposób. Wyobraźmy sobie jon dodatni leżący w punkcie A (rys. 30) i rozpatrzmy mały element objętości dv na końcu promienia wodzącego r. Zakłada się, że odległość r nie przewyższa średnicy jonu więcej niż 100 razy. Na skutek ruchu cieplnego jonów w elemencie objętości dv będzie się znajdował nadmiar niekiedy dodatnich, niekiedy ujemnych jonów; biorąc średnią wartość gęstości naboju w tym elemencie objętości w pewnym okresie czasu, stwierdzi się, że w dv pod wpływem przyciągania elektrostatycznego naboju dodatniego w punkcie A gęstość naboju będzie ujemna. Innymi słowy, prawdopodobieństwo



30. Chmura jonowa.

znalezienia jonów o znaku przeciwnym w przestrzeni otaczającej dany jon jest większe niż prawdopodobieństwo znalezienia tam jonów o tym samym znaku. Można zatem przypuszczać, że każdy jon jest otoczony chmurą jonową o znaku przeciwnym. Sumaryczny nabój chmury jest oczywiście równy co do wielkości i przeciwny co do znaku nabojowi jonu centralnego; gęstość naboju będzie oczywiście większa w bezpośredniej bliskości jonu centralnego i będzie maleć w miarę wzrostu odległości od niego. Mimo to można zdefiniować pojęcie efektywnej grubości chmury jonowej, jak to dalej zostanie wyjaśnione.

Załóżmy, że przeciętna w czasie wartość potencjału elektrycznego w środku elementu objętości dv wynosi ψ; wtedy dla przeniesienia dodatniego jonu z nieskończoności do tego punktu trzeba wykonać pracę $z_+\varepsilon\psi$, a dla przeniesienia jonu ujemnego — pracę $-z_-\varepsilon\psi$, gdzie z_+ i z_- są to wartościowości dodatnich i ujemnych jonów, a ε — nabój elementarny, tj. nabój elektronu. Jeżeli prawo Boltzmanna o rozkładzie cząstek w polu o zmiennej energii potencjalnej stosuje się do jonów, średnia w czasie liczba dodatnich (dn_+) i ujemnych jonów (dn_-), znajdujących się w elemencie objętości dv, wynosi

$$dn_+ = n_+ e^{-(z_+\varepsilon\psi/kT)}\,dv$$

$$dn_- = n_- e^{-(-z_-\varepsilon\psi/kT)}\,dv,$$

gdzie n_+ i n_- są całkowitą liczbą jonów dodatnich i ujemnych w jednostce objętości roztworu, k — stałą Boltzmanna, tj. stałą gazową dla jednej cząsteczki, a T — temperaturą bezwzględną. Gęstość naboju elektrycznego ρ, tj. nabój sumaryczny w jednostce objętości, wynosi zatem w danym elemencie objętości

$$\rho = \frac{\varepsilon(z_+dn_+ - z_-\,dn_-)}{dv} = \varepsilon\,(n_+z_+e^{-z_+\varepsilon\psi/kT} - n_-z_-e^{z_-\varepsilon\psi/kT}). \tag{5}$$

Dla jedno-jednowartościowego elektrolitu z_+ i z_- są równe jedności, a n_+ jest równe n_- ze względu na elektryczną obojętność roztworu, zatem z równania (5) otrzymamy

$$\rho = n\varepsilon\,(e^{-\varepsilon\psi/kT} - e^{\varepsilon/\psi kT}), \tag{6}$$

gdzie n jest liczbą wszystkich jonów w jednostce objętości.

Po rozwinięciu obu funkcji wykładniczych na szereg i oznaczeniu $\varepsilon\psi/kT = x$ równanie (6) przekształci się następująco:

$$\rho = -\frac{\varepsilon^2\psi}{kT}\,2n\left(1 + \frac{x^2}{3!} + \frac{x^4}{5!} + \ldots\right).$$

Zakładając, że x, tj. $\varepsilon\psi/kT$, jest wartością małą w porównaniu z jednością, można opuścić wszystkie składniki w nawiasie, otrzymując wtedy

$$\rho = -\frac{\varepsilon^2\psi}{kT} 2n. \tag{7}$$

W przypadku ogólnym, gdy z_+ i z_- niekoniecznie muszą być równe jedności i po założeniu, że dla każdego rodzaju jonów $z\varepsilon\psi/kT$ jest znacznie mniejsze od jedności, odpowiedni wzór wyrażający gęstości naboju elektrycznego przybiera postać

$$\rho = -\frac{\varepsilon^2\psi}{kT} \sum_i n_i z_i^2, \tag{8}$$

gdzie n_i i z_i oznaczają odpowiednio liczbę (w jednostce objętości) i wartościowość jonów rodzaju „i". Sumowanie obejmuje wszystkie typy jonów obecnych w roztworze i równanie (8) jest słuszne niezależnie od ilości różnych rodzajów jonów.

Do wyznaczenia ψ potrzeba jeszcze jednego równania, zawierającego ρ i ψ. Równanie to można otrzymać, wykorzystując równanie Poissona, które jest równoważne założeniu, że do jonów w roztworze stosuje się prawo Coulomba o sile wzajemnego oddziaływania nabojów elektrostatycznych. Równanie to w układzie współrzędnych Kartezjusza ma postać

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi\rho}{D}, \tag{9}$$

gdzie x, y i z są współrzędnymi punktu w danym elemencie objętości, a D — stałą dielektryczną ośrodka. Przechodząc do współrzędnych biegunowych i biorąc pod uwagę, że człony zawierające $\partial\psi/\partial\Theta$ i $\partial\psi/\partial\Phi$ są równe zeru, ponieważ rozkład potencjału wokół dowolnego jonu w elektrolicie ma symetrię kulistą, a zatem nie zależy od kątów Θ i Φ, możemy przekształcić równanie (9) w następujący sposób:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) = -\frac{4\pi\rho}{D}. \tag{10}$$

Podstawiając do równania (10) wartość ρ z równania (8), otrzymamy

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\psi\sum_i n_i z_i^2 = \varkappa^2\psi, \tag{11}$$

gdzie wielkość $\varkappa$ (nie należy jej mylić z przewodnictwem właściwym) jest równa

$$\varkappa = \left(\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\sum_i n_i z_i^2\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{12}$$

Równanie różniczkowe (11) można rozwiązać, przy czym rozwiązanie ma postać ogólną

$$\psi = \frac{Ae^{-\varkappa r}}{r} + \frac{A' e^{\varkappa r}}{r}, \tag{13}$$

gdzie A i A' są stałymi, które można określić w następujący sposób: ponieważ ψ dąży do zera ze wzrostem r, gdyż potencjał w nieskończonej odległości od danego punktu w roztworze powinien być równy zeru, to i stała A' musi być równa zeru. Z równania (13) otrzymamy zatem

$$\psi = \frac{Ae^{-\varkappa r}}{r}. \tag{14}$$

W bardzo rozcieńczonym roztworze $\Sigma n_i z_i^2$ jest bardzo mała, a zatem i wartość $\varkappa$ jest bliska zera, co widać z równania (12); potencjał w rozważanym punkcie, zgodnie z równaniem (14), będzie wynosił $\frac{A}{r}$. W tak rozcieńczonym roztworze o potencjale tym w pobliżu dowolnego jonu będzie decydował tylko ten jon, ponieważ inne jony znajdują się zbyt daleko, aby mogły wywierać jakikolwiek wpływ. Jeżeli rozpatrywać jon jako nabój punktowy, to w bliskiej odległości od niego potencjał wynosi $\frac{z_i \varepsilon}{Dr}$, a więc

$$\frac{A}{r} = \frac{z_i \varepsilon}{Dr},$$

skąd

$$A = \frac{z_i \varepsilon}{D};$$

podstawiając tę wartość do równania (14) otrzymamy

$$\psi = \frac{z_i \varepsilon}{D} \cdot \frac{e^{-\varkappa r}}{r}. \tag{15}$$

Równanie to można napisać w postaci

$$\psi = \frac{z_i \varepsilon}{Dr} - \frac{z_i \varepsilon}{Dr}(1 - e^{-\varkappa r}).$$

Dla roztworów rozcieńczonych, gdy $\varkappa$ jest małe i $(1 - e^{-\varkappa r})$ praktycznie równa się $\varkappa r$, wyrażenie to przechodzi w

$$\psi = \frac{z_i \varepsilon}{Dr} - \frac{z_i \varepsilon \varkappa}{D}. \tag{16}$$

Pierwszy składnik prawej strony równania przedstawia potencjał wy-

wołany przez dany punktowy jon w odległości r (w nieobecności innych jonów); drugi składnik powinien być równy potencjałowi wywoływanemu przez chmurę jonową. Tak więc w rozcieńczonym roztworze potencjał ψ_i spowodowany przez chmurę jonową wynosi

$$\psi_i = -\frac{z_i \varepsilon \varkappa}{D}. \tag{17}$$

Ponieważ wyrażenie to nie zależy od r, stosuje się więc i dla $r = 0$. Wobec tego potencjał wywołany przez chmurę jonową w punkcie, w którym znajduje się dany jon, wyraża się równaniem (17). Gdyby cały nabój chmury jonowej, wynoszący $-z_i\varepsilon$ (ponieważ jest równy co do wielkości nabojowi jonu centralnego ze znakiem przeciwnym), był umieszczony w odległości $\frac{1}{\varkappa}$ od jonu, to potencjał wywoływany przez ten nabój w punkcie, w którym znajduje się jon centralny, byłby równy $-\frac{z_i\varepsilon\varkappa}{D}$; wielkość ta jest równa wartości występującej w równaniu (17). Działanie chmury jonowej jest więc równoważne działaniu naboju jednostkowego o tej samej wartości, umieszczonego w odległości $\frac{1}{\varkappa}$ od jonu. Wielkość $\frac{1}{\varkappa}$ można zatem traktować jako miarę *grubości chmury jonowej* w danym roztworze*.

Zgodnie z definicją wielkości $\varkappa$, tj. według równania (12), grubość chmury jonowej zależy od liczby jonów każdego rodzaju, znajdujących się w jednostce objętości, i od ich wartościowości. Jeżeli oznaczyć przez c_i stężenie jonów rodzaju „i", wyrażone w m o l a c h (gramojonach) na litr, to

$$n_i = c_i \frac{N}{1000},$$

* Chmura jonowa rozciąga się oczywiście na nieograniczenie wielkiej odległości od każdego jonu i pojęcie „grubości chmury jonowej" jest przyjęte umownie dla wygody. W rzeczywistości twierdzi się tylko, że chmura jonowa wywołuje w miejscu, w którym znajduje się jon centralny, potencjał, który mógłby powstać, gdyby w odległości $\frac{1}{\varkappa}$ od tego miejsca umieścić nabój równy co do wielkości i odwrotny co do znaku jonowi centralnemu. Taki sam wynik można by otrzymać, gdyby rozłożyć równomiernie ten nabój na cienkiej powłoce kuli o promieniu $\frac{1}{\varkappa}$ (przyp. red. wydania rosyjskiego).

gdzie N — liczba Avogadra; zatem równanie (12) po niewielkim przekształceniu przybiera postać

$$\frac{1}{\varkappa} = \left(\frac{DT}{\sum c_i z_i^2} \cdot \frac{1000k}{4\pi \varepsilon^2 N} \right)^{\frac{1}{2}}. \tag{18}$$

Stałe uniwersalne mają następujące wartości: $k = 1{,}38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{stopień}}$, $\varepsilon = 4{,}802 \cdot 10^{-10}$ j.E.S., $N = 6{,}025 \cdot 10^{23}$, zatem

$$\frac{1}{\varkappa} = 2{,}81 \cdot 10^{-10} \left(\frac{DT}{\sum c_i z_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \text{cm}.$$

Jeżeli rozpuszczalnikiem jest woda w temperaturze 25°C, to $D = 78{,}6$ i $T = 298°$C, a więc

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{4{,}31 \cdot 10^{-8}}{\left(\sum c_i z_i^2\right)^{\frac{1}{2}}} \text{cm}. \tag{19}$$

Grubość chmury jonowej w stosunkowo stężonych roztworach jest więc rzędu 10^{-8} cm. Maleje ona w miarę wzrostu wartościowości jonów elektrolitu i rośnie w miarę spadku stężenia i wzrostu stałej dielektrycznej rozpuszczalnika oraz wzrostu temperatury. W tablicy 22 podano wartości $\frac{1}{\varkappa}$ w Å dla roztworów wodnych elektrolitów różnych typów o stężeniach 0,1, 0,01 i 0,001 moli na litr w temperaturze 25°C.

Tablica 22

Grubość chmury jonowej w wodzie w temperaturze 25°C w Å

Typ wartościowości	Stężenie roztworu, m		
	0,1	0,01	0,001
Jedno-jedno	9,64	30,5	96,4
Jedno-dwu i dwu-jedno	5,58	19,3	55,8
Dwu-dwu	4,82	15,3	48,2
Jedno-trój i trój-jedno	3,94	13,6	39,4

Czas relaksacji chmury jonowej. Chmura jonowa ma symetrię kulistą dopóty, dopóki jon znajduje się w położeniu „stacjonarnym", tj. dopóki chmura jonowa nie zostanie poddana wpływowi pola elektrycznego lub innej siły usiłującej wywołać ruch jonu względem rozpuszczalnika. Gdy jon zaczyna poruszać się pod działaniem siły zewnętrznej, np. pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego, symetria chmury jonowej ulega naruszeniu. Jeżeli jony danego rodzaju poruszają się np. w prawo, to każ-

dy jon będzie odbudowywać bez przerwy swą chmurę z prawej strony, natomiast z lewej strony gęstość naboju stopniowo będzie malała. Szybkość, z jaką chmura tworzy się z prawej strony i zanika z lewej strony, wyraża się wielkością nazywaną *czasem relaksacji* chmury jonowej. Zależność szybkości zanikania chmury jonowej od czasu ma charakter wykładniczy i dlatego powrót do bezładnego stanu rozmieszczenia jonów zachodzi asymptotycznie; czas potrzebny dla zupełnego zaniku chmury jonowej jest więc teoretycznie nieskończenie wielki. Jednak wykazano, że po usunięciu jonu centralnego otaczająca go chmura jonowa zanika w rzeczywistości w okresie czasu $4q\Theta$, gdzie Θ oznacza czas relaksacji chmury jonowej, a q jest określone następującym wyrażeniem:

$$q = \frac{z_+ \cdot z_-}{(z_+ + z_-)} \cdot \frac{(\lambda_+ + \lambda_-)}{z_+\lambda_- + z_-\lambda_+}; \qquad (20)$$

z jest wartościowością bez uwzględnienia znaku, a λ — przewodnictwem jonowym odpowiednich jonów. Dla elektrolitów binarnych, dysocjujących tylko na 2 jony, z_+ jest równe z_-, a więc $q = 0{,}5$, wobec tego czas rzeczywistego zaniku chmury jonowej wynosi 2Θ.

Jeżeli jon o wartościowości z porusza się w roztworze z prędkością stałą pod działaniem przyłożonej siły elektrycznej εzV (gdzie V oznacza gradient przyłożonego potencjału), to siła ta powinna zrównoważyć opór stawiany ruchowi jonu, równy Ku, gdzie K jest wypadkowym współczynnikiem oporu tarcia, a u — stałą prędkością jonu. Zatem

$$\varepsilon zV = Ku,$$

skąd

$$K = \frac{\varepsilon zV}{u}.$$

Jeżeli gradient potencjału wynosi $1\,\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{cm}}$, to ponieważ $V = \frac{1}{300}$ jednostek elektrostatycznych potencjału, a prędkość u, zgodnie z równaniem (20) na str. 77, jest równa $\frac{\lambda}{F}$, gdzie $F = 96\,500$, zatem

$$K = \frac{\varepsilon zF}{300\lambda} = 15{,}4 \cdot 10^{-8}\,\frac{z}{\lambda}, \qquad (21)$$

ponieważ $\varepsilon = 4{,}802 \cdot 10^{-10}$ jednostek elektrostatycznych naboju. Debye i Falkenhagen [2] dowiedli, że czas relaksacji jest związany ze współczynnikiem tarcia K_+ i K_- obu jonów, na które dysocjuje elektrolit binarny

$$\Theta = \frac{2K_+ \cdot K_-}{K_+ + K_-} \cdot \frac{1}{kT\varkappa^2}\,\text{sek}, \qquad (22)$$

gdzie wartość $\varkappa$ ma to samo znaczenie, jakie podano poprzednio. Korzystając z równania (21) i uwzględniając, że dla elektrolitu binarnego z_+ jest równe z_-, a $(\lambda_+ + \lambda_-)$ wynosi Λ, a więc jest równe przewodnictwu równoważnikowemu elektrolitu, równaniu (22) nadaje się postać

$$\Theta = 30{,}8 \cdot 10^{-8}\frac{z}{\Lambda} \cdot \frac{1}{kT\varkappa^2}\ \text{sek.} \qquad (23)$$

Podstawiając wartość $\frac{1}{\varkappa}$ dla roztworów wodnych w temperaturze 25°C z równania (19) do równania (23), otrzymamy

$$\Theta = \frac{71{,}3 \cdot 10^{-10}}{cz\Lambda}\ \text{sek,} \qquad (24)$$

gdzie c — stężenie roztworu w molach na litr. Dla większości roztworów (z wyjątkiem kwasów i zasad) Λ wynosi około 120 $\Omega^{-1}\text{cm}^2$ w temperaturze 25°C, a więc

$$\Theta \approx \frac{0{,}6 \cdot 10^{-10}}{cz}\ \text{sek.}$$

Dla elektrolitu binarnego zatem czas relaksacji chmury jonowej jest odwrotnie proporcjonalny do stężenia roztworu i wartościowości jonów. Przybliżone wartości czasu relaksacji w przypadku 0,1, 0,01 i 0,001n roztworów jedno-jednowartościowych elektrolitów wynoszą odpowiednio $0{,}6 \cdot 10^{-9}$, $0{,}6 \cdot 10^{-8}$ i $0{,}6 \cdot 10^{-7}$ sek.

Mechanizm przewodnictwa elektrolitów. Z istnienia skończonego czasu relaksacji wynika, że chmura jonowa, otaczająca poruszający się jon, jest niesymetryczna, przy czym gęstość naboju za jonem jest większa niż przed nim. Ponieważ sumaryczny nabój chmury jonowej ma znak przeciwny niż jon centralny, więc za poruszającym się jonem będzie istniał nadmiar naboju o przeciwnym znaku. Asymetria chmury jonowej spowodowana istnieniem czasu relaksacji wywołuje hamowanie ruchu jonu, poruszającego się pod działaniem przyłożonego pola. Ten wpływ na prędkość jonu nazwano *efektem relaksacji* lub *efektem asymetrii.*

Drugim czynnikiem hamującym ruch jonu w roztworze jest tendencja przyłożonego potencjału do wywołania samodzielnego ruchu chmury jonowej wraz z solwatującymi cząsteczkami w kierunku odwrotnym do kierunku ruchu jonu centralnego wraz z solwatującymi go cząsteczkami (patrz str. 143). Poruszający się jon znajduje się więc pod działaniem dodatkowej siły hamującej, której wielkość jest równoważna wzrostowi lepkości rozpuszczalnika. Zjawisko to nazywa się *efektem elektroforetycznym,* ponieważ jest ono analogiczne do oporu, który napotyka cząstka koloidu podczas ruchu w polu elektrycznym (patrz str. 627).

Debye i Hückel obliczyli siły hamujące ruch jonu w roztworze. Zakładając, że do tego procesu stosuje się prawo Stokesa, otrzymali oni następujące wyrażenie dla siły elektroforetycznej, działającej na jon rodzaju i:

$$\text{siła elektroforetyczna} = \frac{\varepsilon z_i \varkappa}{6\pi\eta} K_i V, \tag{25}$$

gdzie z_i, ε i $\varkappa$ są znane (przy czym $\varkappa$ uważa się za wielkość odwrotną do grubości chmury jonowej), η — lepkość ośrodka, K_i — współczynnik tarcia rozpuszczalnika, charakteryzujący jego opór stawiany ruchowi jonu rodzaju „i", V — gradient przyłożonego potencjału*. Taki sam wynik otrzymał również Onsager [3] inną drogą, przy czym wykazał on, że przy wyprowadzeniu tego równania niekonieczne jest założenie o dokładnej stosowalności prawa Stokesa w bezpośredniej bliskości jonu.

Pierwotnie w swoim wyprowadzeniu Debye i Hückel nie wzięli pod uwagę ruchu Browna jonów; Onsager uwzględniając to wyprowadził następujące równanie:

$$\text{siła relaksacji} = \frac{\varepsilon^3 z_i \varkappa}{6DkT} wV, \tag{26}$$

gdzie D jest stałą dielektryczną ośrodka, a w jest zdefiniowane wyrażeniem

$$w = z_+ z_- \frac{2q}{1 + q^{\frac{1}{2}}}, \tag{27}$$

przy czym wielkość q określono równaniem (20).

Teraz można już przyrównać do siebie siły działające na jon rodzaju „i", gdy porusza się on w roztworze z prędkością stałą u_i. Siła powodująca ruch jonu, a będąca wynikiem działania pola elektrycznego jest równa $\varepsilon z_i V$; jest ona równoważona przez siłę tarcia rozpuszczalnika, równą $K_i u_i$, siłę elektroforetyczną i siłę relaksacyjną, wobec tego

$$\varepsilon z_i V = K_i u_i + \frac{\varepsilon z_i \varkappa}{6\pi\eta} K_i V + \frac{\varepsilon^3 z_i \varkappa}{6DkT} wV. \tag{28}$$

---

*Podany w tym miejscu współczynnik K_i różni się nieco od współczynnika K, używanego na str. 109; tamten określa się jako współczynnik wypadkowy zakładając milcząco, że wszystkie siły hamujące ruch jonu w roztworze o skończonym stężeniu mają naturę sił tarcia. W tym miejscu uczyniono próbę rozdzielenia sił na rzeczywiste siły tarcia, uwarunkowane działaniem rozpuszczalnika, które uwzględnia współczynnik K_i, i na siłę elektroforetyczną i relaksacji, związane z obecnością innych jonów. W przypadku rozcieńczeń nieskończenie wielkich K i K_i są oczywiście identyczne.

Po podzieleniu przez K_iV otrzymamy

$$\frac{u_i}{V}=\frac{\varepsilon z_i}{K_i}-\frac{\varepsilon z_i\varkappa}{6\pi\eta}-\frac{\varepsilon^3 z_i\varkappa}{6DkT}\cdot\frac{w}{K_i}.$$

Jeżeli natężenie pola lub gradient potencjału jest równy $1\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{cm}}$, to skoro $1\ \mathrm{V}=\frac{1}{300}$ j.E.S. potencjału,

$$u_i=\frac{\varepsilon z_i}{300K_i}-\frac{\varepsilon\varkappa}{300}\left(\frac{z_i}{6\pi\eta}+\frac{\varepsilon^2 z_i}{6DkT}\cdot\frac{w}{K_i}\right). \qquad (29)$$

W rozcieńczeniu nieskończenie wielkim $\varkappa$ jest równe zeru i w tym przypadku równanie (29) przekształci się w następujące wyrażenie:

$$u_i^0=\frac{\varepsilon z_i}{300K_i}.$$

Ponieważ $Fu_i^0 = \lambda_i^0$, więc

$$\frac{\varepsilon z_i}{300K_i}=\frac{\lambda_i^0}{F}. \qquad (30)$$

Zgodnie z równaniem (3) u_i jest równe $\frac{\lambda_i}{\alpha F}$, gdzie α — stopień dysocjacji; po podstawieniu tej wartości u_i oraz $\frac{\varepsilon z_i}{300K_i}$ z równania (30) do równania (29) otrzymamy:

$$\frac{\lambda_i}{\alpha F}=\frac{\lambda_i^0}{F}-\frac{\varepsilon\varkappa}{300}\left(\frac{z_i}{6\pi\eta}+\frac{\varepsilon}{6DkT}\cdot\frac{\varepsilon z_i}{K_i}w\right). \qquad (31)$$

Dla uproszczenia zakładamy teraz, że elektrolit jest całkowicie zdysocjowany, tj. α jest równe jedności; jak zobaczymy dalej, założenie to jest słuszne dla roztworów elektrolitów mocnych nawet o znacznych stężeniach. Korzystając z równania (30) po zastąpieniu $\frac{\varepsilon z_i}{K_i}$ przez $\frac{300\lambda_i^0}{F}$ można przekształcić równanie (31) w sposób następujący:

$$\lambda_i=\lambda_i^0-\frac{\varepsilon\varkappa}{300}\left(\frac{z_i}{6\pi\eta}F+\frac{300\varepsilon}{6DkT}\lambda_i^0 w\right). \qquad (32)$$

Po podstawieniu do równania (32) wartości $\varkappa$ z równania (12) oraz wartości stałych ε, k i N (str. 108) otrzymamy:

$$\lambda_i = \lambda_i^0 - \left[\frac{29{,}15 z_i}{(DT)^{\frac{1}{2}}\eta} + \frac{9{,}90 \cdot 10^5}{(DT)^{\frac{3}{2}}}\lambda_i^0 w\right]\sqrt{c_+ z_+^2 + c_- z_-^2}\,. \qquad (33)$$

Wielkości c_+ i c_- są stężeniami jonów w molach na litr; można wprowadzić odpowiednie stężenia c w równoważnikach na litr, gdzie wartość c jednakowa dla obu jonów wynosi $c_i z_i$, zatem

$$\lambda_i = \lambda_i^0 - \left[\frac{29{,}15 z_i}{(DT)^{\frac{1}{2}}\eta} + \frac{9{,}90 \cdot 10^5}{(DT)^{\frac{3}{2}}}\lambda_i^0 w\right]\sqrt{c\,(z_+ + z_-)}\,. \qquad (34)$$

Przewodnictwo równoważnikowe elektrolitu jest równe sumie przewodnictw jego poszczególnych jonów składowych, a więc z równania (34) wynika

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[\frac{29{,}15\,(z_+ + z_-)}{(DT)^{\frac{1}{2}}\eta} + \frac{9{,}90 \cdot 10^5}{(DT)^{\frac{3}{2}}}\Lambda_0 w\right]\sqrt{c\,(z_+ + z_-)}\,. \qquad (35)$$

W prostym przypadku jedno-jednowartościowego elektrolitu z_+ i z_- są równe jedności, a $w = 2 - \sqrt{2}$ i równanie (35) przybiera następującą postać:

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[\frac{82{,}4}{(DT)^{\frac{1}{2}}\eta} + \frac{8{,}20 \cdot 10^5}{(DT)^{\frac{3}{2}}}\Lambda_0\right]\sqrt{c}\,; \qquad (36)$$

w równaniu tym zastąpiono stężenie w gramorównoważnikach c stężeniem w molach na litr c, ponieważ w tym przypadku obie te wielkości są jednakowe. Równanie to oraz równania (33, 34 i 35) są różnymi postaciami *równania przewodnictwa Debye'a — Hückela — Onsagera**. Zależności te, opierające się na założeniu całkowitej dysocjacji elektrolitu, są próbą wyjaśnienia zmniejszania się przewodnictwa równoważnikowego w miarę wzrostu stężenia spadkiem prędkości jonów pod działaniem sił międzyjonowych. Wielkości ujęte w nawiasy kwadratowe określają zmniejszenie przewodnictwa, spowodowane przez te siły. Pierwszy składnik w nawiasie wyraża efekt siły elektroforetycznej, drugi składnik charakteryzuje wpływ siły relaksacyjnej. Z równania (35) wynika jasno, że dla danego rozpuszczalnika w określonej temperaturze wielkość sił międzyjonowych, jak należało oczekiwać, wzrasta ze wzrostem wartościowości jonów i stężenia elektrolitu.

---

* Równanie to często jest nazywane po prostu równaniem Onsagera (przyp. red. wydania rosyjskiego).

Przed opisaniem doświadczeń wykonanych dla sprawdzenia równania Onsagera należy zwrócić uwagę na znaczenie stężenia c (lub c), które występuje w równaniach od (33) do (36). Wielkość ta zjawia się wskutek podstawienia $\varkappa$ [równanie (12)], gdzie oznacza ona rzeczywiste stężenie jonów. Dopóki elektrolit jest całkowicie zdysocjowany, jak zakładano wyżej, stężenie jonów jest równe stechiometrycznemu, jednak w przypadku niecałkowitej dysocjacji należy pamiętać, że rzeczywiste stężenie jonów jest równe $\alpha \cdot c$ i do równania Onsagera należy podstawiać właśnie tę wartość.

Sprawdzenie równania Debye'a — Hückela — Onsagera. Dla elektrolitu jedno-jednowartościowego zdysocjowanego całkowicie można napisać równanie Onsagera (36) w następujący sposób:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{c}\,, \tag{37}$$

gdzie A i B są stałymi zależnymi tylko od natury rozpuszczalnika i od temperatury. Zatem

$$A = \frac{82,4}{(DT)^{\frac{1}{2}}\,\eta}$$

oraz

$$B = \frac{8,20 \cdot 10^5}{(DT)^{\frac{3}{2}}}.$$

Wartości stałych A i B szeregu często stosowanych rozpuszczalników w temperaturze 25°C przytoczono w tablicy 23.

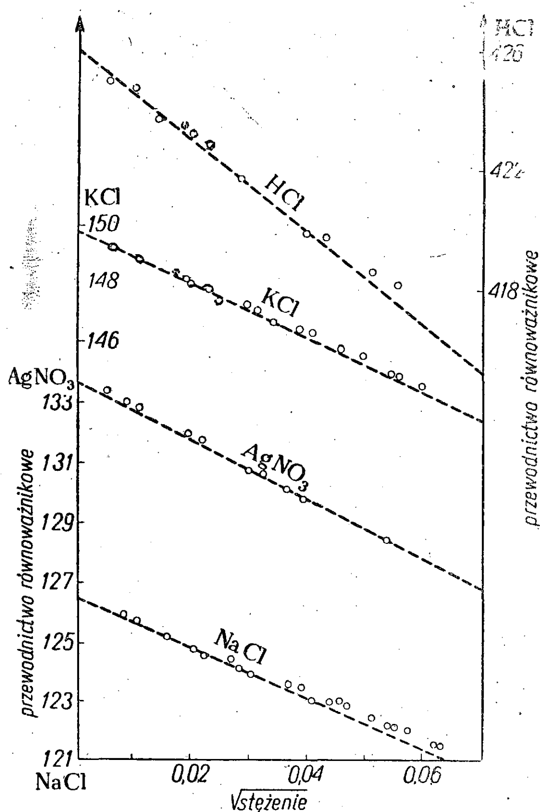
Tablica 23

Wartości stałych Onsagera jedno-jednowartościowych elektrolitów w temperaturze 25°C

Rozpuszczalnik	D	$\eta \cdot 10^3$	A	B
Woda	78,5	8,95	60,20	0,229
Alkohol metylowy	31,5	5,45	156,1	0,923
Alkohol etylowy	24,3	10,8	89,7	1,33
Aceton	21,2	3,16	32,8	1,63
Acetonitryl	36,7	3,44	22,9	0,716
Nitrometan	37,0	6,27	125,1	0,708
Nitrobenzen	34,8	18,3	44,2	0,776

(a) Roztwory wodne. Dla sprawdzenia słuszności równania (37) nie wystarczy wykazać, że przewodnictwo równoważnikowe jest funkcją

liniową pierwiastka kwadratowego ze stężenia, co zwykle stwierdza się doświadczalnie (patrz str. 69). Istotne jest, aby nachylenie prostej (jej współczynnik kierunkowy) było liczbowo równe $(A + B\Lambda_0)$, gdzie A i B mają wartości podane w tablicy 23. Oprócz tego należy pamiętać, że równanie Onsagera należy traktować jako równanie graniczne, stosujące się tylko do roztworów rozcieńczonych; jest to uwarunkowane tym, że utożsamienie grubości chmury jonowej z $\frac{1}{\varkappa}$ [gdzie równanie (12) określa $\varkappa$] jest związane z uproszczeniami, wynikającymi z założeń o nabojach punktowych i roztworach rozcieńczonych. Dlatego dla sprawdzenia słuszności równania Onsagera należy mieć zupełnie pewne dane dla przewodnictwa roztworów o niskich stężeniach. Dane takie otrzymano ostatnio, w szczególności dla roztworów wodnych pewnych jedno-jednowartościowych elektrolitów, np. kwasu solnego, chlorku sodowego, chlorku potasowego i azotanu srebra. Punkty na rysunku 31 odpowiadają wynikom pomiarów dla tych roztworów w temperaturze 25°C; przewodnictwa równoważnikowe przedstawiono graficznie jako funkcję pierwiastka kwadratowego z odpowiednich stężeń [4]. Linie przerywane przedstawiają proste o teoretycznym nachyleniu według równania Onsagera; proste te otrzymano z wartości A i B, podanych w tablicy 23, i wartości przewodnictwa równoważnikowego w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, znalezionych doświadczalnie. Jak widać z rysunku 31, dla wodnych roztworów jedno-jednowartościowych elektrolitów, dla których istnieją dane doświadczalne, równanie Onsagera wykazuje bardzo dobrą zgodność z doświadczeniem w przypadku stężeń nie przekraczających $2 \cdot 10^{-3}$ g-równ/l.



31. Sprawdzanie równania Onsagera.

Dla elektrolitów o niesymetrycznym typie wartościowości, tj. gdy wartości z_+ i z_- są różne, sprawdzenie równania Debye'a — Hückela — Onsagera jest trudniejsze, ponieważ w celu określenia mnożnika w w równaniu (35) należy znać ruchliwości poszczególnych jonów w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, a w tym celu należy znać liczby przenoszenia poszczególnych jonów danego elektrolitu (patrz rozdział IV). Szukane wartości dla rozcieńczonych roztworów wodnych chlorków wapniowego i lantanowego, tj. dla $CaCl_2$ i $LaCl_3$, w temperaturze 25°C są znane. W obu przypadkach dane doświadczalne wykazują dobrą zgodność z równaniem teoretycznym jedynie dla stężeń nie przekraczających $4 \cdot 10^{-5}$ g-równ/l [5]. Oczywiście, im wyższy jest typ wartościowości elektrolitu, tym niższa jest graniczna wartość stężenia, dla której stosuje się jeszcze równanie Onsagera.

Przeprowadzono również, co prawda mniej dokładne, pomiary przewodnictwa roztworów wodnych innych elektrolitów. Ogólnie, wyniki tych pomiarów potwierdzają słuszność równania Onsagera [6]. W tablicy 24 zestawiono szereg wartości liczbowych współczynników kierunkowych, otrzymanych doświadczalnie i obliczonych teoretycznie.

Tablica 24

Porównanie doświadczalnych i obliczonych z równania Onsagera współczynników kierunkowych w przypadku roztworów wodnych w temperaturze 25°C

Elektrolit	Współczynnik kierunkowy	
	Doświadczalny	Obliczony
LiCl	81,1	72,7
$NaNO_3$	82,4	74,3
KBr	87,9	80,2
KCNS	76,5	77,8
CsCl	76,0	80,5
$MgCl_2$	144,1	145,6
$Ba(NO_3)_2$	160,7	150,5
K_2SO_4	140,3	159,5

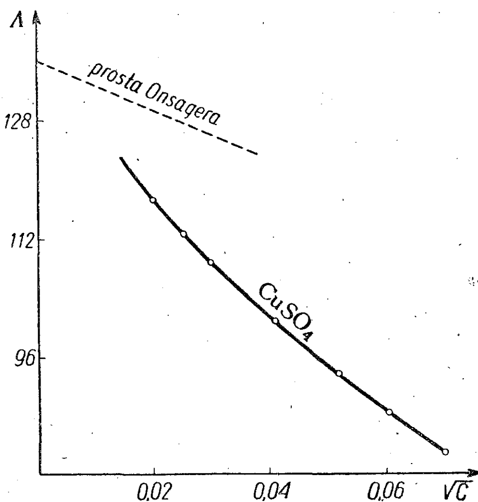
Jak widać, dane teoretyczne i doświadczalne zgadzają się dość dobrze, przy czym zgodność mogłaby być jeszcze lepsza, gdyby istniały dane dla dostatecznie rozcieńczonych roztworów.

W związku z tym można zauważyć ciekawy fakt, że dawniej znalezione doświadczalnie nachylenie krzywej, wyobrażającej Λ jako funkcję $\sqrt{c}$, dla azotanu srebra wynosiło 88,2, podczas gdy obliczona wartość wynosi

76,5 w temperaturze 18°C. Jednakże w jednej z nowszych prac nad bardzo rozcieńczonymi roztworami otrzymano daleko lepszą zgodność z danymi teoretycznymi (rys. 31).

Pomiary przewodnictwa szeregu elektrolitów, wykonane w temperaturze 0° i 100°C potwierdzają również słuszność równania Onsagera. W obu temperaturach stwierdzone eksperymentalnie nachylenie krzywej, wyrażającej zależność Λ od $\sqrt{c}$, zgadza się w granicach błędu doświadczenia z wartością obliczoną. Nachylenie krzywej, np. dla chlorku sodowego, zmienia się od 47,3 do 313,4 w zakresie badanych temperatur.

Przytoczone wyżej dane świadczą o tym, że równanie Onsagera wyraża poprawnie zależność przewodnictwa równoważnikowego od stężenia dla jedno-jednowartościowych i jedno-dwuwartościowych (lub dwu-jednowartościowych) elektrolitów. Jednakże dla dwu-dwuwartościowych elektrolitów można zauważyć dość znaczne odchylenia. Po pierwsze, przedstawiając graficznie przewodnictwo równoważnikowe jako funkcję pierwiastka kwadratowego ze stężenia, nie otrzymuje się linii prostej, lecz krzywą wklęsłą względem *OX* (rys. 32). Po drugie, doświadczalne nachylenia krzywych dla niezbyt rozcieńczonych roztworów są znacznie większe niż wyliczone teoretycznie. Możliwe, że wyniki te są spowodowane niepełną dysocjacją w stężeniach stosowanych. Rzeczywiście, kształt krzywej wskazuje, że w dostatecznie rozcieńczonym roztworze współczynniki kierunkowe są bliskie teoretycznych wartości przewidzianych równaniem Onsagera.



32. Odchylenia od równania Onsagera.

(b) R o z t w o r y n i e w o d n e. W roztworach w alkoholu metylowym stwierdzono w wielu przypadkach dobrą zgodność danych doświadczalnych z danymi teoretycznymi. W szczególności występuje to dla chlorków i rodanków metali alkalicznych [7]. Jednakże inne elektrolity, np. azotany, sole czteroalkiloamonowe oraz sole o wyższym typie wartościowości, wykazują znaczne odchylenia. Różnice te stają się wyraźniejsze w miarę obniżania stałej dielektrycznej rozpuszczalnika, zwłaszcza jeżeli nie zawiera on grupy wodorotlenowej. Badano przewodnictwo jodku potasowego w szeregu rozpuszczalników w temperaturze

25°C; w tablicy 25 podano wartości doświadczalne i obliczone wartości nachylenia krzywych, wyobrażających Λ jako funkcję $\sqrt{c}$ oraz wartości stałej dielektrycznej ośrodka.

Tablica 25

Doświadczalne i obliczone z równania Onsagera nachylenia prostych w przypadku roztworów jodku potasowego w temperaturze 25°C

Rozpuszczalnik	D	Nachylenie	
		Doświadczalne	Obliczone
Woda	78,6	73	80
Alkohol metylowy	31,5	260	268
Cyjanooctan etylowy	27,7	115	63
Alkohol etylowy	25,2	209	153
Benzonitryl	25,2	263	142
Aceton	20,9	1000	638

Dla niższych wartości stałych dielektrycznych oraz dla innych elektrolitów stwierdzono nawet jeszcze większe różnice. W wielu wypadkach substacje, będące mocnymi elektrolitami, a więc prawie całkowicie zdysocjowane w roztworach wodnych, zachowują się w rozpuszczalnikach o niskiej stałej dielektrycznej jak słabe, niezupełnie zdysocjowane elektrolity. Nic dziwnego zatem, że stwierdza się odchylenia od wartości teoretycznych, odpowiadających równaniu Onsagera.

O d c h y l e n i a od r ó w n a n i a O n s a g e r a. Stwierdzono dwa zasadnicze typy odchyleń od równania Onsagera: odchylenia pierwszego typu występują w wodnych roztworach szeregu soli, mających zbyt wysokie przewodnictwo w roztworach o stosunkowo wysokich stężeniach, mimo że dla roztworów rozcieńczonych wartości doświadczalne wykazują zgodność z teoretycznymi. Zjawisko to można zaobserwować na podstawie wyników przedstawionych na rysunku 31; jest ono przypuszczalnie wynikiem uproszczeń przyjętych w wyprowadzaniu równania Onsagera, spełnianego, jak już podkreślano, tylko przez jony punktowe w roztworze rozcieńczonym. Ze względu na to przybliżenie wprowadza się w następujący sposób poprawkę empiryczną, zawierającą wielkości c i $\lg c$. Rozwiązanie równania (37) dla jedno-jednowartościowego elektrolitu względem Λ_0 daje

$$\Lambda_0 = \frac{\Lambda + A\sqrt{c}}{1 - B\sqrt{c}}, \qquad (38)$$

zgodnie z prostą postacią teorii Onsagera. Po wprowadzeniu poprawek proponowanych przez Shedlovsky'ego [8] równanie to przekształca się w następującą postać:

$$\Lambda_0 = \frac{\Lambda + A\sqrt{c}}{1 - B\sqrt{c}} - Cc - Dc \lg c + Ec^2, \tag{39}$$

gdzie C, D i E są to stałe empiryczne. W pewnych przypadkach D i E są bardzo małe i równanie (39) przechodzi w następującą postać:

$$\Lambda_0 = \frac{\Lambda + A\sqrt{c}}{1 - B\sqrt{c}} - Cc, \tag{40}$$

którą wykorzystano na str. 71 do obliczenia przewodnictwa równoważnikowego w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim. Słuszność tego równania potwierdzają wyniki doświadczeń, przedstawione na rysunku 22. Ogólnie biorąc, równanie Shedlovsky'ego (39) dokładnie opisuje zachowanie się szeregu elektrolitów w stosunkowo stężonych roztworach. Dla bardzo rozcieńczonych roztworów (gdy c jest małe) równanie to staje się zwykłym równaniem Onsagera. Jeżeli wartość składnika zawierającego lg c w równaniu (39) jest mała, jak to się często zdarza, składnik ten można pominąć i równanie (39) napisać w formie szeregu potęgowego

$$\Lambda = \Lambda_0 - A'c^{\frac{1}{2}} + B'c - C'c^{\frac{3}{2}} + D'c^2 + E'c^{\frac{5}{2}}, \tag{41}$$

gdzie A', B' itd. są to wyrazy stałe dla danej substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika.

Drugi typ odchyleń od równania Onsagera polega na tym, że dla wielu elektrolitów zależność przewodnictwa równoważnikowego od pierwiastka kwadratowego ze stężenia wyrażona graficznie przedstawia co prawda albo prostą, albo krzywą lekko wklęsłą względem osi stężeń, jednakże wartości eksperymentalne nachylenia są większe niż odpowiednie wartości teoretyczne. Przykłady tego typu odstępstw od równania Onsagera podano w tablicy 25. W tych przypadkach przewodnictwo jest mniejsze niż wymaga tego teoria i, jak już wykazano, odchylenie takie można wyjaśnić tym, że elektrolit jest zdysocjowany niecałkowicie. Liczba jonów zdolnych do przenoszenia prądu jest zatem mniejsza niż można byłoby oczekiwać na podstawie stężeń stechiometrycznych. Jak podano na str. 113, lewa strona równania (32), a więc i wszystkie inne postaci równania Onsagera powinny zawierać czynnik $\frac{1}{\alpha}$, gdzie α jest stopniem dysocjacji elektrolitu. Oprócz tego na str. 114 wykazano, że wartość stężenia powinna być w rzeczywistości równa αc. Wobec tego dokładna postać

równania (37), uwzględniającego niepełną dysocjację, dla jedno-jednowartościowego elektrolitu będzie

$$\Lambda = \alpha [\Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{\alpha c}]. \tag{42}$$

Równanie to czasami zapisuje się w sposób następujący:

$$\Lambda = \alpha \Lambda', \tag{43}$$

gdzie

$$\Lambda' \equiv \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{\alpha c}; \tag{44}$$

Λ' jest przewodnictwem równoważnikowym jednego gramorównoważnika swobodnych jonów o stężeniu rzeczywistym, równym $\alpha \cdot c \frac{\text{g-równ}}{\text{l}}$, tj. o danym rzeczywistym stężeniu jonowym roztworu.

Z równania (42) nie wynika, że graficzny obraz zależności Λ od $\sqrt{c}$ jest linią prostą, ponieważ α zmienia się ze stężeniem. Jednakże ponieważ α jest mniejsze od jedności, więc wartości doświadczalne przewodnictwa równoważnikowego będą oczywiście znacznie mniejsze od tych, których należałoby oczekiwać na podstawie prostego równania Onsagera. Drugi typ odstępstw od tego równania, spotykany szczególnie często dla soli o wysokim typie wartościowości i dla rozpuszczalników o niskiej stałej dielektrycznej, można więc wytłumaczyć niecałkowitą dysocjacją substancji rozpuszczonej. Z równania (43) widać, że stopień dysocjacji α liczbowo równa się Λ/Λ', a nie Λ/Λ_0, jak to zakładał Arrhenius. Jak wynika z równania (44), dla wszystkich elektrolitów, a szczególnie dla stosunkowo mocnych, Λ' jest znacznie mniejsze niż Λ_0. Prawdziwy stopień dysocjacji Λ/Λ' jest zatem znacznie bliższy jedności niż wielkość, która, jak zakładano poprzednio, jest równa stosunkowi przewodnictw Λ/Λ_0. W przypadku słabego elektrolitu stopień dysocjacji jest zawsze mały i αc jest również małe; różnica między Λ' i Λ_0 jest zatem nieduża i stopień dysocjacji jest w przybliżeniu równy stosunkowi przewodnictw. Jednakże wartości stopnia dysocjacji otrzymane w ten sposób będą we wszystkich warunkach zbyt małe; różnice będą tym większe, im silniej zdysocjowany jest elektrolit.

Ten typ odstępstw od równania Onsagera nie występuje (przynajmniej aż do stosunkowo wysokich stężeń) w roztworach wielu elektrolitów prostych, np. w roztworach halogenków metali alkalicznych zarówno w wodzie, jak i w alkoholu metylowym. Fakt ten wskazuje, że substancje te w niezbyt stężonych roztworach są całkowicie albo prawie całkowicie zdysocjowane. W roztworach o znacznych stężeniach stopień dysocjacji prawdopodobnie odbiega od jedności, jednakże wielkość α jest niewątpliwie

znacznie większa niż stosunek przewodnictw w przypadku roztworu o tym samym stężeniu.

Znaczenie stopnia dysocjacji. Wielkość α nazywana stopniem dysocjacji wyraża część substancji rozpuszczonej, zdolną do przenoszenia prądu w roztworze o danym stężeniu. Odchylenie wartości α od jedności może być powodowane dwiema przyczynami, przy czym w badaniach przewodnictwa nie można przyczyn tych od siebie oddzielić. Mimo że dużo soli istnieje przypuszczalnie w stanie jonów nawet w fazie stałej i dlatego należy uważać je za całkowicie albo prawie całkowicie zjonizowane w roztworach o dowolnych stosowanych stężeniach, nie znaczy to jednak, że jony mogą się poruszać niezależnie od siebie. W wyniku przyciągania elektrostatycznego jony o znakach przeciwnych mogą tworzyć pewną liczbę *par jonowych.* Każda z tych par istnieje jedynie przez krótki i ograniczony czas, ponieważ w roztworze zachodzi wciąż wzajemna wymiana położenia jonów; niemniej jednak w każdej chwili pewna liczba jonów nie ma zdolności przewodzenia prądu. W takim przypadku elektrolit może być całkowicie z j o n i z o w a n y, lecz niekoniecznie całkowicie z d y s o c j o w a n y. W bardzo rozcieńczonych roztworach, do których stosuje się zwykle równanie Onsagera, substancja rozpuszczona jest zjonizowana i zdysocjowana całkowicie.

Oprócz wspomnianej przyczyny niecałkowitej dysocjacji w pewnych przypadkach, np. dla słabych kwasów i wielu soli metali przejściowych i innych, występuje zjawisko niecałkowitej jonizacji elektrolitu. Pewna część tych substancji istnieje w postaci niezjonizowanych cząsteczek. Doskonałym przykładem substancji o takich własnościach są słabe kwasy, np. kwas octowy. W roztworze kwasu octowego istnieją niezjonizowane cząsteczki o wiązaniu atomowym i niezależnie możliwe jest tworzenie się par jonowych. Z drugiej strony, w przypadku chlorku sodowego i innych podobnych elektrolitów w roztworze nie ma cząsteczek o wiązaniu atomowym, chociaż mogą istnieć pary jonowe, w których jony są utrzymywane siłami przyciągania elektrostatycznego.

Wielkość nazywana „stopniem dysocjacji" reprezentuje część elektrolitu, istniejącego w postaci s w o b o d n y c h jonów, zdolnych do przenoszenia prądu elektrycznego, natomiast pozostała część elektrolitu jest w stanie niezjonizowanym i niezdysocjowanym. Żadna z tych dwóch postaci elektrolitu nie ma zdolności przewodzenia prądu w warunkach normalnych i dlatego nie można ich od siebie odróżnić w drodze zwykłych badań przewodnictwa.

Dane doświadczalne wykazują, że odstępstwa od równania Onsagera, które można przypisać niezupełnej dysocjacji, rosną w miarę zmniejszania się jonów, wzrostu ich wartościowości i spadku stałej dielektrycznej ośrod-

ka. Na pierwszy rzut oka wydaje się, że to uogólnienie dotyczące rozmiarów jonów nie jest słuszne w przypadku soli metali alkalicznych, ponieważ odstępstwa od równania Onsagera występują tym wyraźniej, im większy jest ciężar atomowy metalu. Jednakże efektywny rozmiar jonu w roztworze zmniejsza się ze wzrostem ciężaru atomowego na skutek spadku stopnia hydratacji. O stopniu dysocjacji soli decyduje zatem promień jonu w stanie, w którym jon istnieje w roztworze, tj. łącznie z asocjowanymi cząsteczkami rozpuszczalnika, a nie rozmiar „nagiego" jonu.

Zgodnie z rozwiniętą przez Bjerruma teorią asocjacji jonów (patrz str. 187) właśnie mały rozmiar i wysoka wartościowość jonów oraz niska stała dielektryczna ośrodka są czynnikami, ułatwiającymi powstawanie par jonowych. Dane doświadczalne zgadzają się więc na ogół z teorią, według której niecałkowita dysocjacja jest uwarunkowana powstawaniem par jonowych, utrzymywanych przez siły elektrostatyczne. Na podstawie teorii Bjerruma należy oczekiwać, że dla elektrolitu złożonego z jonów o małych rozmiarach i o wysokiej wartościowości w rozpuszczalniku o małej stałej dielektrycznej, stopień asocjacji elektrolitu będzie nieznaczny, a więc stopień dysocjacji będzie równy jedności tylko w roztworach rozcieńczonych. Równanie Onsagera może być zatem stosowane tylko w przypadku bardzo małych stężeń, jednak w tych warunkach nie można otrzymać dostatecznie dokładnych danych, które by były wystarczającym potwierdzeniem tego równania.

Oznaczanie stopnia dysocjacji. Dla oznaczenia stopnia dysocjacji trzeba znać w roztworze o danym stężeniu wielkość Λ' zdefiniowaną równaniem (44). Jak wykazano poprzednio, Λ' jest przewodnictwem równoważnikowym, które wykazałby elektrolit, gdyby substancja rozpuszczona była całkowicie zdysocjowana w roztworze o tym samym stężeniu jonowym, jak i w przypadku badanym. Ponieważ we wzorze na Λ' występuje α, a Λ' potrzebne jest do obliczenia α, więc zrozumiałe jest, że wartość Λ' można otrzymać jedynie metodą kolejnych przybliżeń. Podajemy dwie z tych metod stosowanych do tego celu.

1. Jeżeli prawo niezależnej wędrówki jonów Kohlrauscha stosuje się zarówno do roztworów o skończonych stężeniach, jak i do roztworów nieskończenie rozcieńczonych, co przypuszczalnie rzeczywiście zachodzi, to przewodnictwo równoważnikowe elektrolitu MA można przedstawić w sposób następujący:

$$\Lambda_{MA} = \Lambda_{MCl} + \Lambda_{NaA} - \Lambda_{NaCl}, \tag{45}$$

gdzie przewodnictwa równoważnikowe poszczególnych substancji odpowiadają roztworom o jednakowym stężeniu jonowym. Jeżeli MCl, NaA i NaCl są mocnymi elektrolitami i roztwory ich nie są zbyt stężone, można je uważać za całkowicie zdysocjowane. Przewodnictwa

równoważnikowe w równaniu (45) odpowiadają temu samemu stężeniu stechiometrycznemu rozmaitych substancji. Jeżeli MA jest słabym lub średnim jedno-jednowartościowym elektrolitem, to wartość Λ_{MA}, otrzymana z równania (45), jest równa Λ'_{MA} roztworu o odpowiednim stężeniu jonowym, równym $\alpha \cdot c$, gdzie α jest to stopień dysocjacji elektrolitu MA w roztworze o całkowitym stężeniu c moli na litr [9].

Przewodnictwa równoważnikowe każdego z trzech mocnych elektrolitów można wyrazić w postaci następującego szeregu potęgowego [por. równanie (41)]:

$$\Lambda = \Lambda_0 - A'c^{\frac{1}{2}} + B'c - C'c^{\frac{3}{2}} + \ldots, \tag{45a}$$

gdzie c — rzeczywiste stężenie jonowe, w danym przypadku identyczne ze stężeniem stechiometrycznym. Wyrażając w ten sposób Λ_{MCl}, Λ_{NaA} i Λ_{NaCl} można przez dodanie Λ_{MCl} i Λ_{NaA} oraz odjęcie Λ_{NaCl} otrzymać równanie dla Λ'_{MA}; zatem

$$\Lambda'_{MA} = \Lambda_{0(MA)} - A''(\alpha c)^{\frac{1}{2}} + B''(\alpha c) - C''(\alpha c)^{\frac{3}{2}} + \ldots, \tag{46}$$

przy czym zamiast c wprowadzono αc, aby otrzymać rzeczywiste stężenie jonowe elektrolitu MA. Ponieważ $\Lambda_{0(MA)}$ jest znane, a wartości A'', B'', C'' itd. otrzymuje się z A', B', C' itd. dla MCl, NaA i NaCl, więc można obliczyć Λ'_{MA}, jeżeli α jest znane. Początkowo prowadzi się obliczenie przybliżone zakładając, że α elektrolitu MA jest równe Λ/Λ_0 i w ten sposób otrzymuje się z równania (46) przybliżoną wartość Λ'_{MA} Wtedy można otrzymać dokładniejszą wartość α, równą $\Lambda_{MA}/\Lambda'_{MA}$. Obliczenia prowadzi się aż do otrzymania stałej wartości Λ'_{MA}. Metodę tę można zilustrować przykładem oznaczania stopnia dysocjacji kwasu octowego. Przewodnictwa kwasu solnego (HCl), octanu sodowego (NaA) i chlorku sodowego (NaCl) można przedstawić w postaci równania (41a); w temperaturze 25°C

$$\Lambda_{HCl} = 426{,}16 - 156{,}62\sqrt{c} + 169{,}0c(1 - 0{,}2273\sqrt{c}),$$
$$\Lambda_{CH_3CO_2Na} = 91{,}00 - 80{,}46\sqrt{c} + 90{,}0c(1 - 0{,}2273\sqrt{c}),$$
$$\Lambda_{NaCl} = 126{,}45 - 88{,}52\sqrt{c} + 95{,}8c(1 - 0{,}2273\sqrt{c}),$$

a więc

$$\Lambda'_{CH_3CO_2H} = 390{,}7 - 148{,}56\sqrt{\alpha c} + 163{,}2\alpha c(1 - 0{,}2273\sqrt{\alpha c}).$$

Tak np. w przypadku stężenia $1{,}0283 \cdot 10^{-3}$ g-równ na litr stwierdzono, że przewodnictwo równoważnikowe kwasu octowego wynosi 48,15 $\Omega^{-1}cm^2$. Ponieważ $\Lambda_0 = 390{,}7\ \Omega^{-1}cm^2$, więc wartość α w pierwszym przybliżeniu wynosi $\frac{48{,}15}{390{,}7}$, tj. 0,1232. Podstawiając tę wartość do równania określają-

cego $\Lambda'_{CH_3CO_2H}$ otrzymamy $\Lambda'=389,05$. W drugim przybliżeniu zakłada się, że α jest równe $\frac{48,15}{389,05}$, tj. 0,1238; po powtórnym obliczeniu wartość Λ' pozostaje już prawie niezmieniona, można zatem uważać, że 0,1238 jest poprawną wartością stopnia dysocjacji kwasu octowego w roztworze o danym stężeniu. Jak widać, w danym przypadku różnica między tą wartością a stosunkiem przewodnictw, równym 0,1232, jest stosunkowo niewielka; dla mocniejszych elektrolitów jednak różnice są o wiele większe.

2. Jeżeli nie ma wystarczającej ilości danych doświadczalnych dla analitycznego wyrażenia przewodnictw równoważnikowych w postaci równania (41a), to przytoczone wyżej obliczenia można wykonać w sposób następujący [10].

Jako pierwsze przybliżenie zakłada się, że α jest równe stosunkowi przewodnictw i za pomocą tego ilorazu określa się stężenie jonowe αc. Z wyznaczonej doświadczalnie wartości przewodnictwa znajduje się przez interpolację graficzną przewodnictwo równoważnikowe MCl, NaA i NaCl w roztworze o danym stężeniu stechiometrycznym, które w tym przypadku jest równe stężeniu jonowemu; w ten sposób otrzymuje się wstępną wartość Λ'_{MA}. Za jej pomocą znajduje się dokładniejszą wartość α i następnie oblicza się ponownie Λ'_{MA}. Operację tę powtarza się tak długo, aż Λ'_{MA} będzie miało wartość stałą. Ostateczną wartość Λ'_{MA} wykorzystuje się do obliczenia dokładnej wartości stopnia dysocjacji. Oczywiście, ta metoda obliczania jest identyczna w zasadzie z poprzednio opisaną. Zasadnicza różnica polega na tym, że w jednym przypadku interpolację w celu oznaczenia Λ' roztworu o danym stężeniu jonowym wykonuje się graficznie, a w drugim — analitycznie.

W opisanej metodzie oznaczania stopnia dysocjacji poprawkę uwzględniającą zmianę prędkości jonów, spowodowaną działaniem sił międzyjonowych, wprowadza się na drodze doświadczalnej przez wykorzystanie pomiarów przewodnictwa. Poprawkę tę można jednak wprowadzić również i za pomocą równania Onsagera [11]. Ponieważ $\Lambda/\Lambda'=\alpha$, równanie (44) można napisać w sposób następujący:

$$\Lambda' = \Lambda_0 - k\sqrt{\Lambda c/\Lambda'}, \tag{47}$$

gdzie $k=(A + B\Lambda_0)$ jest stałe dla danej substancji rozpuszczonej w danym rozpuszczalniku w określonej temperaturze. Wartość Λ_0 danego elektrolitu można na ogół otrzymać z przewodnictw jonowych w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim lub z innych danych dotyczących przewodnictwa (patrz str. 69); Λ_0 można zatem uważać za znane. W pierwszym przybliżeniu zakłada się, że Λ' w wyrażeniu $\sqrt{\Lambda c/\Lambda'}$ jest równe Λ_0, tj. utożsamia się stopień dysocjacji ze stosunkiem przewodnictw i znajduje przybliżoną

wartość Λ' z równania (47), korzystając z doświadczalnie znalezionego przewodnictwa równoważnikowego Λ roztworu o stężeniu c. Otrzymaną wartość Λ' podstawia się do wyrażenia pod pierwiastkiem, wprowadzając w ten sposób dokładniejszą wartość α, i oblicza się ponownie Λ' z równania (47). Operację tę powtarza się tak długo, dopóki Λ' nie będzie stałe; wynik można uważać za poprawny i za pomocą niego obliczyć ostateczną wartość α.

Stosunek przewodnictw i równanie Onsagera. Równanie (42) można napisać w sposób wyrażający stosunek przewodnictw

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \alpha\left[1 - \left(\frac{A}{\Lambda_0} + B\right)\sqrt{\alpha c}\right]; \tag{48}$$

jak widać, wartość Λ/Λ_0 stopniowo maleje ze wzrostem stężenia. Dla słabych elektrolitów stopień dysocjacji maleje w miarę wzrostu temperatury, ponieważ substancje te mają na ogół dodatnie ciepło dysocjacji. Jak wynika z równania (48), stosunek przewodnictw powinien również maleć ze wzrostem temperatury.

Dla elektrolitów mocnych α jest w istocie równe jedności i dlatego równanie (48) przybiera następującą postać:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = 1 - \left(\frac{A}{\Lambda_0} + B\right)\sqrt{c}\,. \tag{49}$$

Wpływ temperatury na stosunek przewodnictw wyraża się wielkością $\left(\frac{A}{\Lambda_0} + B\right)$. Wielkość ta na ogół wzrasta w miarę wzrostu temperatury. W każdym razie zależność taka istnieje dla wody jako rozpuszczalnika, co potwierdzają dane przytoczone w tablicy 26 dla roztworów wodnych chlorku potasowego i pikrynianu czteroetyloamonowego.

Tablica 26

Wpływ temperatury na stosunek przewodnictw

Temperatura, °C	Chlorek potasowy		Pikrynian czteroetyloamonowy	
	Λ_0	$\frac{A}{\Lambda_0} + B$	Λ_0	$\frac{A}{\Lambda_0} + B$
0	81,8	0,54	31,2	1,16
18	129,8	0,61	53,2	1,17
100	406,0	0,77	196,5	1,30

Wobec tego i w przypadku elektrolitów mocnych stosunek przewodnictw powinien maleć w miarę wzrostu temperatury, co odpowiada danym doświadczalnym (str. 68). Z równania (49) widać, że ten spadek będzie tym

znaczniejszy, im większe jest stężenie roztworu, co także zgadza się z doświadczeniem. Należy zauważyć, że wielkość $\left(\frac{A}{\Lambda_0} + B\right)$ jest równa $\frac{(A + B\Lambda_0)}{\Lambda_0}$, gdzie licznik jest miarą obniżenia przewodnictwa równoważnikowego, związanego ze spadkiem prędkości jonów pod działaniem sił międzyjonowych (str. 113). Wynika stąd, że siły międzyjonowe z reguły zwiększają się ze wzrostem temperatury.

Po podstawieniu wartości A i B, podanych na str. 114, otrzymamy

$$\frac{A}{\Lambda_0} + B = \frac{82{,}4}{(DT)^{\frac{1}{2}}\eta\Lambda_0} + \frac{8{,}20 \cdot 10^5}{(DT)^{\frac{3}{2}}},$$

a ponieważ wielkość $\eta\Lambda_0$ jest w przybliżeniu stała dla danego elektrolitu w różnych rozpuszczalnikach (por. str. 83), więc wyrażenie powyższe można napisać w sposób następujący:

$$\frac{A}{\Lambda_0} + B = \frac{a}{(DT)^{\frac{1}{2}}} + \frac{b}{(DT)^{\frac{3}{2}}}, \tag{50}$$

gdzie a i b — wielkości stałe. Jest więc zupełnie oczywiste, że im niższa będzie stała dielektryczna rozpuszczalnika w stałej temperaturze, tym większe będą wartości $\frac{A}{\Lambda_0} + B$, a więc tym mniejszy stosunek przewodnictw. Wzrost asocjacji jonów, związany z obniżeniem stałej dielektrycznej, również powoduje spadek wartości stosunku przewodnictw.

Dotychczas rozpatrywano przede wszystkim elektrolity jedno-jednowartościowe. Jak widać z równania (36), ważnym czynnikiem określającym spadek przewodnictwa, uwarunkowany siłami międzyjonowymi, jest wartościowość jonów, a więc i ona powinna wpływać również na stosunek przewodnictw. Ogólne wnioski dotyczące wpływu stężenia, temperatury i stałej dielektrycznej odnoszą się do elektrolitów o dowolnym typie wartościowości. Dla zbadania wpływu wartościowości można napisać równanie (35) dla mocnych elektrolitów w postaci ogólnej

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = 1 - [A'(z_+ + z_-) + B'\Lambda_0 w]\sqrt{c\,(z_+ + z_-)}, \tag{51}$$

gdzie A' i B' są to stałe dla danego rozpuszczalnika w określonej temperaturze. Jak widać, w roztworze o danym stężeniu stosunek przewodnictw maleje w miarę wzrostu wartościowości jonów, ponieważ czynniki $(z_+ + z_-)$ i w równocześnie rosną. W rozdziale II stwierdzono, że przewodnictwa równoważnikowe większości elektrolitów w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim są w przybliżeniu równe (z wyjątkiem kwasów i zasad). W takim razie, jak wynika z równania (51), stosunek przewodnictw elek-

trolitów o danym typie wartościowości będzie zależał tylko od stężenia roztworu (por. str. 67).

Dotychczas w toku wykładu wyprowadzono z równania Onsagera szereg wniosków o charakterze jakościowym. Wnioski te są zgodne z danymi doświadczalnymi. Równanie to można wykorzystać również do określenia zależności ilościowych, jednakże poprawnych wyników można oczekiwać jedynie w przypadku roztworów bardzo rozcieńczonych. Dla niezbyt rozcieńczonych roztworów do równania należy wprowadzić człony dodatkowe, wyrażające dokładniej zależność przewodnictwa od stężenia, jak to np. ma miejsce w równaniu Shedlovskiego, przytoczone jednak wyżej wnioski ogólne nie ulegną zmianie.

Dyspersja przewodnictwa w przypadku wysokich częstości. Ważnym następstwem istnienia chmury jonowej, wykazującej skończony czas relaksacji, jest zależność przewodnictwa od częstości w przypadku wysokich częstości, nazywana zwykle *dyspersją przewodnictwa* lub *efektem Debye'a—Falkenhagena.* Jeżeli do elektrolitu przyłoży się zmienne napięcie o wysokiej częstości, tak aby okres drgań był mały w porównaniu z czasem relaksacji chmury jonowej, to niesymetryczny rozkład naboju powstający na ogół dokoła poruszającego się jonu, nie ma czasu na całkowite utworzenie się. Rzeczywiście, jeżeli częstość drgań jest wystarczająco wysoka, jon jest praktycznie jak gdyby nieruchomy, a jego chmura jonowa jest symetryczna. Ze wzrostem częstości prądu siła hamująca, uwarunkowana przez efekt relaksacji (asymetrii), powinna zanikać częściowo lub całkowicie. Dlatego przewodnictwo roztworu w przypadku wystarczająco wysokich częstości powinno być większe od przewodnictwa w przypadku prądu zmiennego o niskiej częstości lub prądu stałego. Częstość, przy której można oczekiwać wzrostu przewodnictwa, wynosi w przybliżeniu $\frac{1}{\Theta}$, gdzie Θ jest czasem relaksacji. Zgodnie z równaniem (24) dla binarnego elektrolitu czas relaksacji wynosi $\frac{71{,}3 \cdot 10^{-10}}{cz\Lambda}$ sek, zatem częstość graniczna ν, powyżej której należy oczekiwać anormalnego przewodnictwa, wynosi

$$\nu \approx \frac{cz\Lambda}{71{,}3} \cdot 10^{10} \frac{\text{drgań}}{\text{sek}}.$$

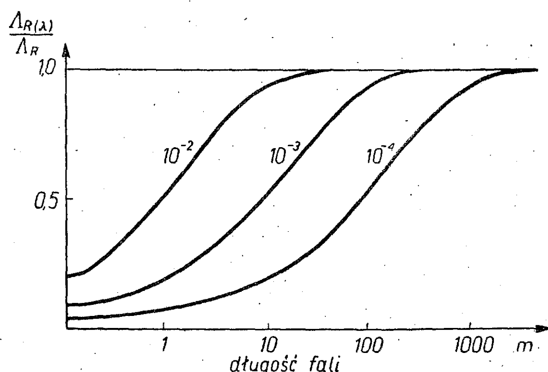
Odpowiadająca temu długość fali w centymetrach wynika z podzielenia prędkości światła, tj. $3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sek}}$, przez tę częstość. Znalezioną wartość można podzielić przez 100 dla wyrażenia długości fali w metrach, wtedy

$$\lambda \approx \frac{2{,}14}{cz\Lambda} \text{ m}.$$

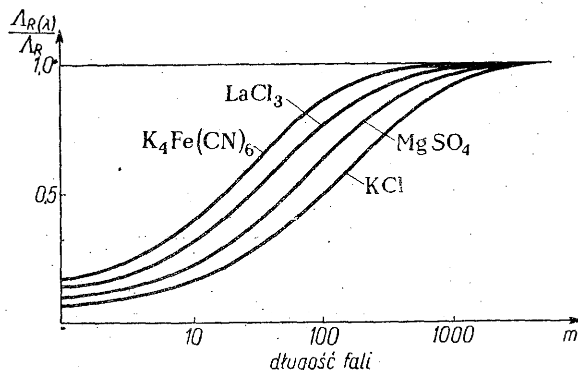
Dla większości roztworów wodnych elektrolitów, z wyjątkiem kwasów i zasad, Λ wynosi około 120 w temperaturze 25°C, a więc

$$\lambda \approx \frac{2 \cdot 10^{-2}}{cz} \text{ m.}$$

W przypadku elektrolitu jedno-jednowartościowego, o stężeniu 0,001m, efekt Debye'a — Falkenhagena powinien powstawać wtedy, gdy drgania mają długości fali rzędu 20 m i mniej. Im wyższa jest wartościowość jonów i im większe stężenie roztworu, tym mniejsza długość fali, tj. tym wyższa częstość drgań, która jest konieczna do wystąpienia tego zjawiska.



33. Dyspersja przewodnictwa roztworów chlorku potasowego w przypadku wysokich częstości.



34. Dyspersja przewodnictwa roztworów soli o stężeniu 10^{-4} mola na 1 litr w przypadku wysokich częstości.

Dyspersję przewodnictwa w przypadku wysokich częstości przewidzieli Debye i Falkenhagen [12], którzy opracowali teorię tego zagadnienia. Następnie zjawiska te były doświadczalnie stwierdzone przez Sacka i innych [13]. O charakterze wyników, których należy oczekiwać na podstawie przesłanek teoretycznych, można sądzić z rysunków 33 i 34, na których na osi odciętych podano długości fal, a na osi rzędnych — obliczony stosunek spadku przewodnictwa, spowodowanego efektem relaksacji* dla małej długości fali λ, tj. $\Lambda_{R(\lambda)}$, do odpowiedniej wielkości Λ_R dla dużej długości fali, tj. dla niskiej częstości.

* W przypadku niskich częstości wielkość ta jest równa drugiemu członowi w nawiasach w równaniu (35), pomnożonemu przez $\sqrt{c\,(z_+ + z_-)}$.

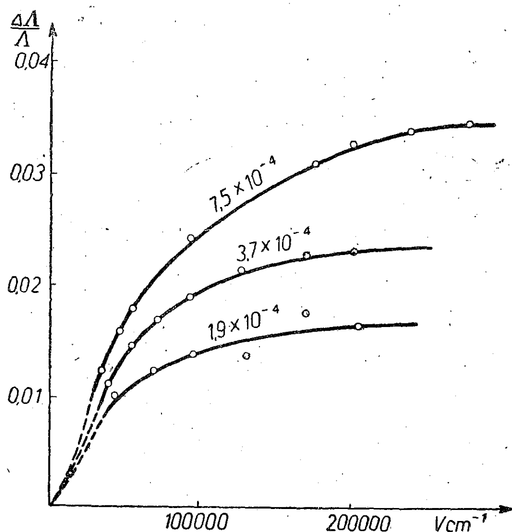
Na rysunku 33 przedstawiono graficznie dane dla roztworów chlorku potasowego o stężeniu 10^{-2}, 10^{-3} i 10^{-4} moli na litr, a na rysunku 34 — dane dla roztworów chlorku potasowego, siarczanu magnezowego, chlorku lantanowego i żelazocyjanku potasowego, o stężeniu 10^{-4} mola na litr w temperaturze 18°C. Z danych tych widać, że spadek przewodnictwa spowodowany efektem relaksacji (asymetrii) na ogół maleje ze spadkiem długości fali, czyli ze wzrostem częstości. Rzeczywiste przewodnictwo roztworu rośnie więc wtedy odpowiednio. Jednak efekt ten jest niedostrzegalny, dopóki nie zostanie osiągnięta pewna, wystarczająco mała długość fali, która, jak wykazano wyżej, powinna być tym mniejsza, im większe jest stężenie. Krzywe przedstawione na rysunku 34 ilustrują wpływ wartościowości jonów; im wyższa jest wartościowość, tym mniejsza względna zmiana przewodnictwa w przypadku danej wysokiej częstości.

Efekt Debye'a — Falkenhagena dla danego elektrolitu zazwyczaj mierzy się przez porównanie z odpowiednim efektem dla chlorku potasowego. Dla szeregu elektrolitów o rozmaitych typach wartościowości otrzymano wyniki dobrze zgadzające się z teorią. Podwyższenie temperatury i zmniejszenie stałej dielektrycznej rozpuszczalnika wymaga dla stwierdzenia dyspersji przewodnictwa użycia fal krótszych, co również zgadza się z przewidywaniami wynikającymi z teorii zjawiska.

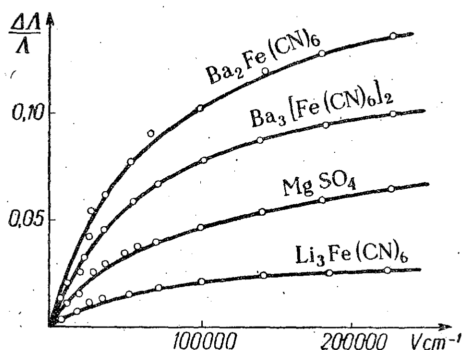
Przewodnictwo w przypadku wysokich gradientów potencjału. Jeżeli wartość przyłożonego potencjału wynosi około 20 000 V/cm, to jon porusza się z prędkością około 1 m/sek, a zatem w czasie relaksacji przebywa drogę kilka razy przekraczającą grubość efektywnej chmury jonowej. W rezultacie poruszający się jon nie ma faktycznie chmury jonowej o znaku przeciwnym, ponieważ nie ma czasu na jej powstanie. W tych warunkach efekty relaksacyjny i elektroforetyczny ulegają znacznemu zmniejszeniu i przy wystarczająco wysokich napięciach powinny zaniknąć zupełnie. W tym ostatnim przypadku przewodnictwo równoważnikowe w roztworze o dowolnym skończonym stężeniu powinno być większe niż odpowiadająca mu wartość w przypadku niskich napięć. Wzrost przewodnictwa elektrolitu w polu o wysokim gradiencie potencjału zauważył Wien [14] przed interpretacją teoretyczną tego zjawiska; nosi ono nazwę *efektu Wiena*.

Należy oczekiwać, że efekt Wiena będzie występował najsilniej wtedy, gdy wpływ sił międzyjonowych, uwarunkowanych obecnością chmury jonowej, jest specjalnie duży; zachodzi to w stężonych roztworach jonów wielowartościowych. Dane doświadczalne, przedstawione graficznie na rysunkach 35 i 36, potwierdzają to przypuszczenie. Rysunek 35 ilustruje efekt Wiena w roztworach żelazocyjanku potasowego o stężeniach 7,5, 3,7 i $1{,}9 \cdot 10^{-4}$ moli na litr. Rysunek 36 podaje krzywe dla elektrolitów

o różnych typach wartościowości, przy czym roztwory tych elektrolitów mają przewodnictwo jednakowe w przypadku niskiego napięcia. Wielkość $\Delta\Lambda$ oznacza wzrost przewodnictwa równoważnikowego pod wpływem gradientu potencjału zaznaczonego na osi odciętych.



35. Efekt Wiena w roztworach żelazicyjanku potasowego.



36. Efekt Wiena w roztworach soli o różnych typach wartościowości.

Jak widać, wartości $\Delta\Lambda$ zbliżają się do pewnej granicy przy bardzo wysokich potencjałach; wtedy rzeczywiście zanikają zupełnie efekty relaksacyjny i elektroforetyczny. Dla niecałkowicie zdysocjowanego elektrolitu mierzone w tych warunkach przewodnictwo równoważnikowe powinno być równe $\alpha\Lambda_0$, gdzie α — rzeczywisty stopień dysocjacji. Ponieważ Λ_0 jest znane, więc wydawałoby się, że na drodze pomiaru przewodnictwa w przypadku bardzo wysokiego napięcia można oznaczyć stopień dysocjacji elektrolitów o dowolnym stężeniu. Stwierdzono jednak, że dla słabych kwasów i zasad dość słabo zdysocjowanych efekt Wiena jest kilkakrotnie większy niż należało oczekiwać. Różnica ta wzrasta ze wzrostem napięcia. Jest zupełnie możliwe, że w tych przypadkach silne pole elektryczne wywołuje chwilową dysocjację cząsteczek słabego kwasu lub zasady na jony. Zjawisko to jest znane pod nazwą *dysocjacji pod działaniem pola*; wskutek tego nie można stosować podanej metody do oznaczania stopnia dysocjacji. Dla mocnych elektrolitów, które uważa się za zupełnie zdysocjowane, zgodnie z przewidywaniami, obserwowane przewodnictwo w polu o bardzo wysokich gradientach potencjału jest zbliżone do odpowiednich wartości w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim.

Na zakończenie należy podkreślić, że zjawiska występujące podczas badania przewodnictwa w przypadku prądów o bardzo wysokiej częstości i w polach o wysokich gradientach potencjału są doskonałym dowodem słuszności poglądów Debye'a i Hückela, dotyczących opisanej w niniejszym rozdziale teorii przewodnictwa elektrolitów, która opiera się na założeniu istnienia chmury jonowej, otaczającej każdy jon. Teoria ta nie tylko jakościowo wyjaśnia szereg wyników doświadczalnych oznaczeń przewodnictwa, lecz jest również w stanie przewidywać je ilościowo, pod warunkiem aby roztwory nie były zbyt stężone.

Zadania

1. Obliczyć grubość chmury jonowej w 0,1n roztworach jedno-jednowartościowego elektrolitu w następujących rozpuszczalnikach: nitrobenzen ($D = 34{,}8$), etanol ($D = 24{,}3$), dwuchloroetan ($D = 10{,}4$).

2. Wykorzystać wyniki poprzedniego zadania w celu określenia czasu relaksacji chmury jonowej i wartości przybliżonych minimalnych częstości, przy których należy oczekiwać powstania efektu Debye'a—Falkenhagena. Można założyć, że $\Lambda_0\eta^0$ ma wartość stałą, równą 0,6. Lepkości rozpuszczalników wynoszą: nitrobenzen — 0,0183, etanol — 0,0109, dwuchloroetan — 0,00785 puazów.

3. Lepkość wody w 0°C wynosi 0,01793 puaza, a w temperaturze 100°C — 0,00284 puaza; odpowiednie wartości stałej dielektrycznej — 87,8 i 56. Obliczyć wartości *A* i *B* w równaniu Onsagera dla jedno-jednowartościowego elektrolitu w tych temperaturach. Porównać w sposób przybliżony nachylenie prostych, wyrażających zależność Λ od $\sqrt{c}$ w tych dwóch temperaturach dla elektrolitu, którego Λ_0 wynosi 100 $\Omega^{-1}cm^2$ w temperaturze 0°C zakładając, że reguła Waldena jest słuszna.

4. Wykonać przybliżone porównanie stosunków przewodnictw na podstawie równania Onsagera, w temperaturze 25°C dla 0,01n roztworów mocnego jedno-jednowartościowego elektrolitu w wodzie i etanolu. Można założyć, że $\Lambda_0\eta_0$ ma w obu przypadkach wartość stałą, równą 0,6.

5. Martin i Tartar [15] otrzymali następujące wartości przewodnictwa równoważnikowego roztworów mleczanu sodowego w roztworach o różnych stężeniach w temperaturze 25°C:

$c \cdot 10^3$...	0,1539	0,3472	0,6302	1,622	2,829	4,762
Λ ...	87,89	87,44	86,91	85,80	84,87	83,78

Wyrazić graficznie zależność Λ od $\sqrt{c}$ i znaleźć nachylenie otrzymanej linii, wyznaczyć Λ_0 i porównać wartość doświadczalną współczynnika kątowego z obliczoną z równania Onsagera.

6. Obliczyć graniczną wartość teoretyczną nachylenia prostej, wyobrażającej zależność Λ od $\sqrt{c}$ wodnego roztworu chlorku lantanowego ($LaCl_3$) w temperaturze 25°C. Λ_0 dla tej soli wynosi 145,9 $\Omega^{-1}cm^2$, a λ^0_- jonu chlorowego wynosi 76,3 $\Omega^{-1}cm^2$.

7. Saxton i Waters [16] znaleźli następujące wyrażenie dla przewodnictwa równoważnikowego roztworów wodnych kwasu solnego, chlorku sodowego i α-krotonianu sodowego (Naα-K) w temperaturze 25°C:

$$\Lambda_{HCl} = 426{,}28 - 156{,}84\sqrt{c} + 169{,}7c\,(1 - 0{,}2276\sqrt{c}),$$

$$\Lambda_{NaCl} = 126{,}47 - 88{,}65\sqrt{c} + 94{,}8c\,(1 - 0{,}2276\sqrt{c}),$$

$$\Lambda_{Na\alpha\text{-}K} = 83{,}30 - 78{,}84\sqrt{c} + 97{,}27c\,(1 - 0{,}2276\sqrt{c}).$$

Wartości przewodnictwa równoważnikowego kwasu α-krotonowego w roztworach o różnych stężeniach wynosiły:

$c \cdot 10^3$	Λ	$c \cdot 10^3$	Λ
0,95825	51,632	7,1422	19,861
1,7050	39,473	14,511	14,053
3,2327	29,083	22,512	11,318
4,9736	23,677	33,246	9,317

Obliczyć stopień dysocjacji kwasu krotonowego w każdym roztworze, uwzględniając przyciąganie międzyjonowe. Porównać otrzymane wartości z odpowiednimi stosunkami przewodnictw.

(Wartości otrzymane podczas rozwiążywania tego zadania potrzebne są do rozwiązania zadania 8 w rozdziale V).

8. Wykorzystać dane z poprzedniego zadania do obliczenia metodą Daviesa, opisaną na str. 124, stopnia dysocjacji kwasu α-krotonowego w roztworach o różnych stężeniach.

Literatura

1. Debye, Hückel, *Physik. Z.* **24**, 185, 305 (1923); **25**, 145 (1924); Falkenhagen, Williams, *Chem. Revs.* **6**, 317 (1929); Williams, *Chem. Revs.* **8**, 303 (1931); Hartley i in., *Ann. Rep. Chem. Soc.* **27**, 326 (1930); Falkenhagen, *Rev. Modern Phys.* **3**, 412 (1931); Falkenhagen, Elektrolytes, 1934; MacInnes i in., *Chem. Revs.* **13**, 29 (1933); *Trans. Electrochem. Soc.* **66**, 237 (1934); *J. Franklin Inst.* **225**, 661 (1938).
2. Debye, Falkenhagen, *Physik. Z.* **29**, 121, 401 (1928); Falkenhagen, Williams, *Z. physik. Chem.* **137**, 399 (1928); *J. Phys. Chem.* **33**, 1121 (1929).
3. Onsager, *Physik. Z.* **27**, 388 (1926); **28**, 277 (1927); *Trans. Faraday Soc.* **23**, 341 (1927).
4. Shedlovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1411 (1932); Shedlovsky, Brown, MacInnes, *Trans. Electrochem. Soc.* **66**, 165 (1934); Krieger, Kilpatrick, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1878 (1937).
5. Jones, Bickford, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 602 (1934); Shedlovsky, Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1066 (1934).
6. Davies, The Conductivity of Solutions, 1933, rozdział V; Hartley i in., *Ann. Rep. Chem. Soc.* **27**, 341 (1930); *J. Chem. Soc.* 1207 (1933); *Z. physik. Chem.* **165A**, 272 (1933).

7. Hartley i in., *Proc. Roy. Soc.* **127A**, 228 (1930); **132A**, 427 (1931); *J. Chem. Soc.* 2488 (1930).
8. Shedlovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1405 (1932); Shedlovsky, Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1066 (1934); Onsager, Fuoss, *J. Phys. Chem.* **36**, 2689 (1932); Jones, Bickford, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 602 (1934).
9. MacInnes, Shedlovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1429 (1932).
10. Sherrill, Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 1861 (1926); MacInnes, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 2068 (1926).
11. Davies, *Trans. Faraday Soc.* **23**, 351 (1927); Davies, The Conductivity of Solutions, 1933, str. 101; Banks, *J. Chem. Soc.* 3341 (1931).
12. Debye, Falkenhagen, *Physik. Z.* **29**, 121, 401 (1928); Falkenhagen, Williams, *Z. physik. Chem.* **137**, 399 (1928); *J. Phys. Chem.* **33**, 1121 (1929); Falkenhagen, *Physik. Z.* **39**, 807 (1938).
13. Sack i in., *Physik. Z.* **29**, 627 (1928); **30**, 576 (1929); **31**, 345, 811 (1930); Brendel, *Physik. Z.* **32**, 327 (1931); Debye, Sack, *Z. Elektrochem.* **39**, 512 (1933); Arnold, Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 2613, 2616 (1936).
14. Wien, *Ann. Physik.* **83**, 327 (1927); **85**, 795 (1928); **1**, 400 (1929); *Physik. Z.* **32**, 545 (1931); Falkenhagen, *Physik. Z.* **32**, 353 (1931); Schiele, *Ann. Physik.* **13**, 811 (1932); Debye, *Z. Elektrochem.* **39**, 478 (1933); Mead, Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2047, 3257, 3589 (1939); **62**, 1720 (1940); Eckstrom, Schmelzer, *Chem. Revs.* **24**, 367 (1939).
15. Martin, Tartar, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2672 (1937).
16. Saxton, Waters, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1048 (1937).

ROZDZIAŁ IV

WĘDRÓWKA JONÓW

Liczby przenoszenia. Ilość elektryczności q_i, którą przenoszą jony typu i przez daną objętość roztworu elektrolitu, jest proporcjonalna do liczby jonów w jednostce objętości, tj. do stężenia c_i w gramojonach lub molach na litr, do naboju każdego jonu z_i i ruchliwości u_i, tj. do prędkości jonu w polu o gradiencie potencjału równym jedności (por. str. 75); wobec tego

$$q_i = kc_iz_iu_i\,, \tag{1}$$

gdzie k — współczynnik proporcjonalności, w którym zawarty jest czas. Całkowita ilość elektryczności Q przenoszona przez wszystkie jony, obecne w roztworze, jest równa sumie wartości q_i, odpowiadających jonom każdego rodzaju

$$Q = kc_1z_1u_1 + kc_2z_2u_2 + kc_3z_3u_3 + \ldots, \tag{2}$$

$$Q = k\sum_i c_iz_iu_i\,. \tag{2a}$$

Współczynnik proporcjonalności jest jednakowy dla wszystkich jonów. Część prądu przenoszona przez jony typu i wynosi zatem

$$t_i = \frac{q_i}{Q} = \frac{c_iz_iu_i}{\sum\limits_i c_iz_iu_i}\,. \tag{3}$$

Ułamek ten nazywa się *liczbą przenoszenia* danego rodzaju jonów w danym roztworze i oznacza się symbolem t_i. Suma liczb przenoszenia wszystkich jonów obecnych w roztworze jest oczywiście równa jedności. W najprostszym przypadku, gdy w roztworze jest jeden elektrolit dysocjujący na 2 jony, oznaczane indeksami + i —, odpowiednie liczby przenoszenia zgodnie z równaniem (3) wynoszą

$$t_+ = \frac{c_+z_+u_+}{c_+z_+u_+ + c_-z_-u_-} \quad \text{i} \quad t_- = \frac{c_-z_-u_-}{c_+z_+u_+ + c_-z_-u_-}\,.$$

Wartości c_+z_+ i c_-z_-, jako stężenia równoważnikowe jonów, są jednakowe, a zatem dla tego typu elektrolitu, badanego najczęściej:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad \text{i} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \tag{4}$$

oraz

$$t_+ + t_- = 1.$$

Prędkość jonu w roztworze o dowolnym stężeniu jest proporcjonalna do przewodnictwa tego jonu w roztworze o tym stężeniu (str. 102), a więc liczby przenoszenia można również wyrazić w sposób następujący:

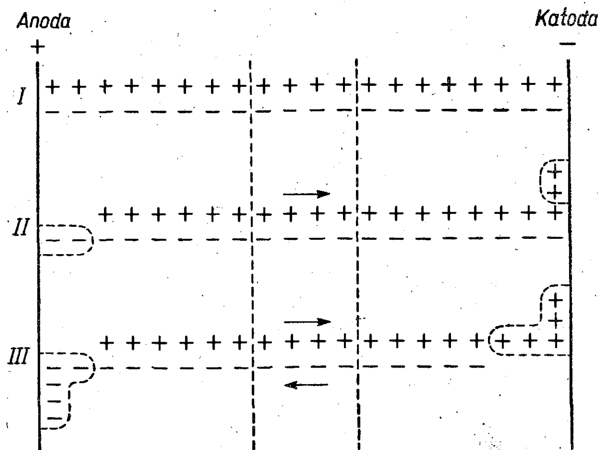
$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\Lambda} \quad \text{i} \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\Lambda}, \tag{5}$$

gdzie wartości przewodnictw jonowych λ_+ i λ_- oraz przewodnictwo równoważnikowe roztworu Λ dotyczą tego samego stężenia co i liczby przenoszenia. Wartości te różnią się oczywiście od odpowiednich wartości w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim i dlatego jest zrozumiałe, że liczby przenoszenia, jak to wykazano dalej, zmieniają się w miarę zmiany stężenia roztworu, dążąc do wartości granicznej w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim.

W celu doświadczalnego oznaczenia liczb przenoszenia stosuje się zazwyczaj trzy metody; są to: 1) metoda oparta na zasadzie zaproponowanej początkowo przez H i t t o r f a (1853); opiera się ona na oznaczaniu zmian stężeń w pobliżu elektrod; 2) metoda znana pod nazwą metody poruszającej się granicy; polega ona na oznaczaniu prędkości ruchu granicy między dwoma roztworami podczas przepływu prądu (por. str. 145) i 3) metoda oparta na pomiarach SEM odpowiednich ogniw; będzie ona rozpatrzona w rozdziale VI.

Prawa Faradaya a prędkości jonów. Na pierwszy rzut oka może wydawać się dziwne, że w danym roztworze na obu elektrodach zgodnie z prawami Faradaya wydzielają się równoważne ilości różnych rodzajów jonów, mimo możliwych różnic w prędkościach jonów poruszających się w kierunku odpowiednich elektrod. Zjawisko to jednak można wytłumaczyć za pomocą schematu na rysunku 37, wyobrażającego naczynie elektrolityczne, zawierające równoważne ilości dodatnich i ujemnych jonów, oznaczonych znakami plus i minus. Rysunek 37,I ilustruje stan układu przed rozpoczęciem elektrolizy. Załóżmy, że pod działaniem przyłożonej różnicy potencjałów mogą poruszać się jedynie kationy i że 2 kationy przeszły z lewej strony na prawą. W związku z tym zaistnieje stan wyobrażony na rysunku 37,II. Przy każdej elektrodzie pojawią się 2 pozbawione par jony, które muszą ulec wyładowaniu. Można sobie wyobrazić, że 2 elek-

trony, oddane anodzie przez jony ujemne, poruszają się przez zewnętrzny przewodnik i zobojętniają dwa jony dodatnie na katodzie. A więc mimo że jedynie jony dodatnie mogą się poruszać, na odpowiednich elektrodach wyładowują się równoważne ilości obu rodzajów jonów. Zjawisko takie-



37. Wędrówka jonów.

go typu zachodzi w pewnych stałych i stopionych elektrolitach, gdzie cały prąd jest przenoszony tylko przez kationy.

Jeżeli podczas przejścia 2 kationów w jednym kierunku 3 aniony przenoszą elektryczność w kierunku przeciwnym, tak że prędkości jonów mają się do siebie jak 2 : 3, nastąpi stan wyobrażony na rysunku 37,III. Jak widać, na każdej elektrodzie powinno wyładować się po 5 jonów, mimo że prędkości obu rodzajów jonów są różne. Prawa Faradaya nie są więc sprzeczne z faktem, że jony o przeciwnych znakach mogą mieć w roztworze różne prędkości. Należy przy okazji zauważyć, że wnioski wyprowadzone na podstawie schematu 37 są zgodne z wynikami otrzymanymi poprzednio, np. z równaniem (4); część całkowitego prądu przenoszona przez dany rodzaj jonów, tj. liczba przenoszenia tego jonu, jest proporcjonalna do jego prędkości. W przypadku, wyobrażonym na rysunku 37,III, można założyć, że całkowita ilość przepływającej elektryczności jest równa 5 faradayom, ponieważ wyładowuje się 5 gramojonów. Z tych 5 faradayów 2 są przenoszone przez kationy w jednym kierunku, a 3 — przez aniony w przeciwnym.

Należy uwzględnić jeszcze jedną okoliczność, która będzie rozpatrzona w rozdziale XIII: na elektrodach niekoniecznie muszą wyładowywać się jony, które przenoszą prąd przez roztwór. W danym przypadku jednakże

dla uproszczenia założono, że te same jony przenoszą prąd i wyładowują się na elektrodach.

Metoda Hittorfa. Załóżmy, że prąd elektryczny płynie przez roztwór elektrolitu, który dysocjuje na jony M^+ i A^-. Mimo że dla uproszczenia jonom tym przypisano jednostkowe naboje dodatnie i ujemne, niekoniecznie muszą być one jednowartościowe. Część całkowitego prądu przenoszona przez kationy wynosi t_+, a część przenoszona przez aniony — t_-. Zatem podczas przepływu przez roztwór jednego faradaya elektryczności t_+ faradayów jest przenoszone w jednym kierunku przez t_- gramorównoważników jonów M^+ i t_- faradayów — w kierunku przeciwnym przez t_- gramorównoważników jonów A^-. Jednocześnie na elektrodach

Przestrzeń katodowa (I)	Przestrzeń środkowa	Przestrzeń anodowa (II)
1 gramorównoważnik M^+ wyładowuje się	t_+ gramorównoważników M^+ przechodzi do (I) wskutek przepływu prądu	1 gramorównoważnik A^- wyładowuje się
t_+ gramorównoważników M^+ przybywa wskutek przepływu prądu	t_- gramorównoważników A^- przybywa z (I) wskutek przepływu prądu	t_- gramorównoważników A^- przybywa wskutek przepływu prądu
t_- gramorównoważników A^- ubywa wskutek przepływu prądu	t_+ gramorównoważników przybywa z (II) wskutek przepływu prądu	t_+ gramorównoważników M^+ ubywa wskutek przepływu prądu
	t_- gramorównoważników A^- przechodzi do (II) wskutek przepływu prądu	
	Wynik ostateczny:	
Ubytek $1 - t_+ = t_-$ gramorównoważników M^+	Stężenie nie ulega zmianie	Ubytek $1 - t_- = t_+$ gramorównoważników A^-
Ubytek t_- gramorównoważników A^-		Ubytek t_+ gramorównoważników M^+
Całkowity ubytek wynosi t_- gramorównoważników MA		Całkowity ubytek wynosi t_+ gramorównoważników MA

wyładowuje się po jednym gramorównoważniku każdego jonu. Ruch jonów i ich wyładowywanie się pod wpływem prądu powodują zmiany stężeń przy elektrodach, a na podstawie tych zmian można obliczyć liczby przenoszenia.

Wyobraźmy sobie, że naczynie zawierające elektrolit podzielone jest na 3 części dwiema hipotetycznymi przegrodami: na przestrzeń katodową, w której znajduje się katoda, na przestrzeń anodową, w której znajduje się anoda, i na przestrzeń środkową, w której stężenie nie ulega zmianom. Rezultat przepływu 1 faradaya elektryczności przez roztwór elektrolitu MA przedstawia tablica na str. 137.

Zatem, jeżeli można przyjąć, że jony po wyładowaniu opuszczają układ, a elektrody nie ulegają reakcji chemicznej, co zakładano milcząco przy układaniu powyższej tablicy, to w wyniku przepływu dowolnej ilości elektryczności

$$\frac{\text{Liczba g-równ. elektrolitu opuszczających przestrzeń anodową}}{\text{Liczba g-równ. elektrolitu opuszczających przestrzeń katodową}} = \frac{t_+}{t_-}$$

Całkowite zmniejszenie się ilości elektrolitu MA w obu przestrzeniach naczynia jest równe ilości gramorównoważników wydzielających się na każdej elektrodzie. Jeżeli w obwód włączyć kulometr (str. 29), to zgodnie z prawami Faradaya powinna się w nim wydzielić ta sama liczba gramorównoważników substancji niezależnie od jej natury. Zatem

$$\frac{\text{Liczba g-równ. elektrolitu opuszczających przestrzeń anodową}}{\text{Liczba g-równ. elektrolitu wydzielających się na każdej elektrodzie w elektrolizerze lub w kulometrze}} = t_+ \qquad (6)$$

$$\frac{\text{Liczba g-równ. elektrolitu opuszczających przestrzeń katodową}}{\text{Liczba g-równ. elektrolitu wydzielających się na każdej elektrodzie w elektrolizerze lub w kulometrze}} = t_- \qquad (7)$$

Mierząc spadek stężenia elektrolitu przy anodzie i katodzie w naczyniu elektrolitycznym i jednocześnie oznaczając ilość substancji wydzielonej na katodzie naczynia lub w kulometrze, można znaleźć liczby przenoszenia jonów, obecnych w roztworze. Ponieważ suma t_+ i t_- powinna być równa jedności, nie trzeba oznaczać zmian stężeń przy obu elektrodach, z wyjątkiem przypadków, gdy konieczne jest sprawdzenie otrzymanych wyników. Podobnie, gdy oznacza się zmiany stężeń w obu przestrzeniach, nie trzeba już używać kulometru. Jednak całkowitą ilość substancji wydzielonej podczas przepływu prądu można dokładniej oznaczyć w kulometrze niż w naczyniu elektrolitycznym na podstawie zmian stężenia.

Zmiany chemiczne na elektrodach. Podczas gdy zobojętnienie naboju kationu prowadzi zazwyczaj do wydzielenia metalu na katodzie, a zatem

do usunięcia kationu z układu, w przypadku wyładowania anionu sprawa ma się inaczej. Jeżeli anoda wykonana jest z chemicznie nieodpornego metalu, który nie tworzy nierozpuszczalnego związku z anionami obecnymi w roztworze, to aniony nie są usuwane z przestrzeni anodowej, lecz równoważna ilość substancji, z której wykonana jest anoda, przechodzi do roztworu. W tym przypadku stężenie roztworu przy anodzie w rzeczywistości rośnie, a nie maleje. Ilość substancji rozpuszczonej nie trudno jest jednak uwzględnić. W najprostszym przypadku anoda wykonana jest z tego samego metalu, którego kationy wchodzą w skład elektrolitu, np. jest to srebrna anoda w roztworze azotanu srebra. Na skutek przepływu 1 faradaya elektryczności w przestrzeni anodowej zachodzą następujące zmiany:

1 gramorównoważnik	M^+	rozpuszcza się z elektrody,
t_- gramorównoważników	A^-	przybywa wskutek przepływu prądu,
t_+ „	M^+	ubywa wskutek przepływu prądu.

Całkowity zysk wynosi t_- gramorównoważników MA.

Liczbę przenoszenia anionu można zatem oznaczyć na podstawie wzrostu stężenia w przestrzeni anodowej.

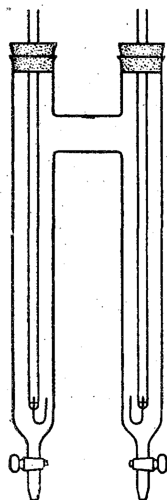
Drugi sposób opracowania otrzymanych wyników polega na tym, że od obserwowanego wzrostu ilości elektrolitu odejmuje się liczbę gramorównoważników M^+, rozpuszczonych z anody. Ogólny wynik: strata $(1-t_-)$, czyli t_+ gramorównoważników MA na 1 faraday, będzie taka sama, jaką można by otrzymać, gdyby aniony były całkowicie usuwane przy wyładowaniu i gdyby anoda się nie rozpuszczała.

Należy zauważyć, że wyciągnięte wnioski ogólne obowiązują również, gdy anoda jest wykonana z metalu M′, różnego od M. W takim przypadku wzrost lub spadek stężenia odnosi się do ogólnej liczby równoważników MA i M′A, jednakże obecność jonów obcych będzie wpływała na liczby przenoszenia jonów M^+ i A^-.

Podczas badań w roztworach soli metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych z chlorowcami anodę zazwyczaj wykonuje się ze srebra pokrytego silnie rozdrobnionym srebrem, a katodę wykonuje się ze srebra pokrytego halogenkiem srebra. W takim układzie na anodzie chlorowiec łączy się elektrochemicznie ze srebrem i tworzy nierozpuszczalną chlorowcową sól srebra i w konsekwencji zostaje całkowicie usunięty z przestrzeni anodowej. Na katodzie jon srebra z soli chlorowcowej redukuje się do srebra metalicznego, a jony chlorowca przechodzą do roztworu. W przestrzeni katodowej następuje zatem wzrost stężenia, który należy uwzględnić.

Metoda Hittorfa. Część doświadczalna. Hittorf stosował dla oznaczania liczb przenoszenia krótkie, szerokie rurki w celu zmniejszenia oporu elek-

trycznego i wstawiał pomiędzy nie porowate przegrody dla przeciwdziałania mieszaniu się roztworów, następującego na skutek dyfuzji i konwekcji. Ponieważ przegrody te mogą wpływać na wyniki pomiarów, przestano je ostatnio używać i stosuje się inne środki ostrożności dla zredukowania do minimum błędów związanych z mieszaniem. Do oznaczania liczb przenoszenia metodą Hittorfa skonstruowano wiele przyrządów rozmaitych typów. Jeden z przyrządów, którego używano we wcześniejszych badaniach, stosuje się jeszcze obecnie w zwykłych laboratoryjnych pomiarach. Składa się on z rurki w kształcie litery H, wyobrażonej na rysunku 38, lub z takiej samej rurki, w której przestrzenie elektrodowe są połączone rurką w kształcie litery U. Pionowe rurki o szerokości 1,5 do 2 cm i długości około 20 do 25 cm mieszczą odpowiednio anodę i katodę. Jeżeli badany elektrolit jest solą takiego metalu, jak np. srebro lub miedź, który może osiadać na katodzie ze 100%-ową wydajnością prądową, to ten sam metal może być użyty jako anoda i katoda. Do oznaczenia liczb przenoszenia wystarczy znać zmiany stężenia w jednej przestrzeni elektrodowej. Przy użyciu tej metody natura elektrolitu i elektrody w drugiej przestrzeni elektrodowej są bez znaczenia. Podczas elektrolizy pewnych roztworów, np. kwasów, wodorotlenków alkalicznych i soli chlorowcowych metali alkalicznych, na jednej lub obu elektrodach mogą wydzielać się gazy; zachodzi przy tym mieszanie roztworu i tworzenie kwasu lub zasady, co prowadzi do fałszywych wyników doświadczenia. W celu uniknięcia wywiązywania chloru na anodzie stosuje się anody kadmowe, a dla uniknięcia wydzielania wodoru na katodzie stosuje się katody rtęciowe, zanurzone w stężonym roztworze chlorku cynkowego lub azotanu miedziowego. W tym przypadku do oznaczania liczb przenoszenia można stosować, jak wykazano poprzednio, jedynie pomiary zmiany stężenia w przestrzeni anodowej. Podczas elektrolizy soli chlorowcowych metali alkalicznych najlepszymi elektrodami są: jako anoda — silnie rozdrobnione srebro, a jako katoda — srebro pokryte elektrolitycznie chlorowcową solą srebra (str. 281); zachowanie się tych elektrod opisano już poprzednio.



38. Prosty przyrząd do oznaczania liczb przenoszenia.

Przyrząd napełnia się badanym roztworem o znanym stężeniu wagowym, łączy szeregowo z kulometrem srebrnym albo miedzianym i przez 2 do 3 godzin prowadzi się elektrolizę prądem o natężeniu 0,01 do 0,02 A. Elektroliza nie powinna trwać zbyt długo, ponieważ wyniki ulegną zmianie wskutek dyfuzji itd.; stosowanie zbyt dużego natężenia prądu wywołuje mieszanie pod wpływem konwekcji powodowanej ogrzewaniem

się roztworu. Jeżeli jednak czas elektrolizy i natężenie prądu są zbyt małe, to zmiany stężenia będą niewystarczające. Po zakończeniu doświadczenia ilości roztworu, stanowiące całą objętość, w której podczas elektrolizy zmieniło się stężenie, wylewa się powoli z obu rurek, unikając zmieszania, i poddaje analizie. Oprócz tego z obu rurek usuwa się pozostałą ciecz odpowiadającą przestrzeni środkowej; powinna ona mieć stężenie roztworu wyjściowego. Następnie oznacza się ilość metalu wydzielonego w kulometrze podczas elektrolizy. W ten sposób uzyskuje się wszystkie dane, potrzebne do określenia liczb przenoszenia.

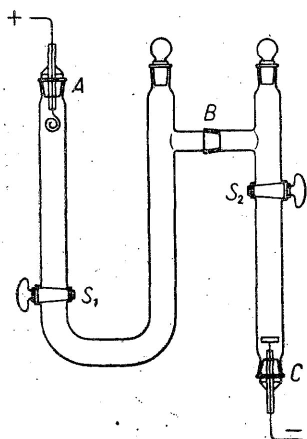
Ponieważ zyskowi lub stracie elektrolitu przy elektrodzie towarzyszy zmiana gęstości i objętości roztworu, więc zmiany stężenia spowodowane przepływem prądu należy obliczyć w stosunku do określonej masy rozpuszczalnika, znajdującej się w roztworze po ukończeniu elektrolizy. W ten sposób, jeżeli x gramów roztworu anodowego p o z a k o ń c z e n i u doświadczenia zawierało y gramów elektrolitu, to ilość ta była rozpuszczona w $(x - y)$ gramach wody. Na podstawie znanego składu wagowego roztworu wyjściowego można obliczyć ilość elektrolitu, np. z gramów, która była rozpuszczona w tej ilości wody przed doświadczeniem. Zakładając, że uwzględniono ilość substancji rozpuszczonej z anody (jeżeli to rozpuszczenie w ogóle zachodziło), można obliczyć zmniejszenie ilości elektrolitu w przestrzeni anodowej, które wynosi $(z - y)$ gramów lub $\frac{z-y}{e}$ równoważników, gdzie e — ciężar równoważnikowy substancji badanej. Jeżeli c wyraża liczbę gramorównoważników substancji wydzielonej w kulometrze podczas elektrolizy, to na podstawie równania (6) liczba przenoszenia kationu (t_+) wynosi

$$t_+ = \frac{z-y}{ec}. \tag{8}$$

Liczba przenoszenia anionu (t_-) wynosi oczywiście $(1 - t_+)$.

Ulepszony przyrząd do pomiarów metodą Hittorfa. We współczesnych pracach do określenia liczb przenoszenia chlorków metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych metodą Hittorfa stosuje się przyrząd schematycznie przedstawiony na rysunku 39 [1]. Składa się on z dwóch części; w każdej z nich znajduje się kran z otworem o średnicy równej średnicy głównej rurki. Anodę umieszcza się w *A*, katodę — w *C*, przy czym obie części przyrządu łączy szlif *B*. Możliwość mieszania roztworu anodowego z katodowym jest usunięta przez zastosowanie prostokątnych zagięć pod anodą, nad katodą i przy rurce pionowej, łączącej obie części przyrządu. Podczas badania roztworów chlorków alkalicznych i metali ziem alkalicznych jako anody używa się spirali srebrnej, a katodę pokrywa się chlor-

kiem srebra. W tym przypadku roztwór anodowy podczas elektrolizy staje się bardziej rozcieńczony i podnosi się ku górze, natomiast roztwór katodowy, którego stężenie rośnie, opada w dół. Związane z tym niebezpieczeństwo mieszania jest usunięte dzięki umieszczeniu anody na wyższym poziomie niż katody, co ilustruje rysunek 39.



39. Przyrząd do oznaczania liczb przenoszenia metodą Hittorfa.

Dla wykonania doświadczenia obie części przyrządu ze wstawionymi w nie elektrodami i otwartymi kranami łączy się z sobą, umieszcza w termostacie i wypełnia roztworem badanym. Z każdą elektrodą łączy się szeregowo kulometr srebrny w celu stwierdzenia braku upływów prądu. Przez obwód płynie prąd, przy czym ilość elektryczności, która powinna przejść, zależy od stężenia roztworu; po ukończeniu elektrolizy zamyka się krany. Ciecz nad kranem S_1 jest roztworem anodowym, a ciecz pod kranem S_2 — roztworem katodowym; roztwory te wylewa się z przyrządu i poddaje analizie. Ze środkowej części przyrządu, przez pokazane na rysunku otwory, między S_1 i S_2 pobiera się pipetą roztwór, który powinien mieć stężenie równe stężeniu roztworu wyjściowego.

Chociaż metoda Hittorfa ma tę zaletę, że jej zasada jest prosta, ma ona jednak tę dużą wadę, że trudno w ten sposób otrzymać dokładne wyniki; prawie niemożliwe jest uniknięcie częściowego mieszania się cieczy wskutek dyfuzji, konwekcji i wstrząsów. Zmiany stężeń są stosunkowo małe i wszystkie próby powiększenia ich przez stosowanie dłuższego czasu elektrolizy lub większego natężenia prądu powodują wzrost wpływu wspomnianych wyżej źródeł błędów. Z tego powodu metoda Hittorfa ustępuje ostatnio metodzie ruchomej powierzchni granicznej, która zostanie opisana dalej.

Prawdziwe i pozorne liczby przenoszenia. Podczas oznaczania liczb przenoszenia metodą Hittorfa (na podstawie zmian stężenia) zakłada się, że woda jest podczas elektrolizy nieruchoma. Jednakże istniejące dane świadczą o tym, że jony w roztworach są solwatowane, a zatem podczas wędrówki w roztworze przenoszą z sobą cząsteczki wody. Zjawisko to prowadzi do zmiany stężeń i wpływa na wartość mierzonych „pozornych" liczb przenoszenia. Załóżmy, że każdy kation i anion jest związany odpowiednio z w_+ i w_- cząsteczkami wody. Niech T_+ *i* T_- będą „prawdziwymi" liczbami przenoszenia, tj. reprezentują tę część prądu, która w rzeczywi-

stości jest przenoszona przez kationy i aniony. Podczas przepływu 1 faradaya kationy przeniosą w_+T_+ moli wody w jednym kierunku, a aniony w_-T_- moli wody — w kierunku przeciwnym. Zatem ogólnie do przestrzeni katodowej zostanie przeniesionych

$$w_+T_+ - w_-T_- = x \text{ moli wody.} \tag{9}$$

Liczba przenoszenia t_+ jest równa pozornej liczbie gramorównoważników elektrolitu, opuszczających przestrzeń anodową podczas przepływu 1 faradaya, podczas gdy T_+ jest prawdziwą liczbą gramorównoważników; różnica tych dwu wielkości jest równa zmianie stężenia, wywołanej przeniesieniem x gramocząsteczek wody do przestrzeni katodowej. Jeżeli roztwór wyjściowy zawierał N_s gramorównoważników soli, rozpuszczonych w N_w molach wody, to usunięcie x moli wody z przestrzeni anodowej podczas przepływu 1 faradaya spowoduje wzrost liczby gramorównoważników soli o $\left(\frac{N_s}{N_w}\right) \cdot x$ gramorównoważników. Zatem pozorna liczba przenoszenia kationu będzie mniejsza od prawdziwej o tę wielkość, a więc

$$T_+ = t_+ + \frac{N_s}{N_w} x. \tag{10}$$

W ten sam sposób można wykazać, że przeniesienie cząsteczek wody przez jony wywoła spadek stężenia w przestrzeni katodowej i pozorna liczba przenoszenia anionu będzie większa* od prawdziwej, tj.

$$T_- = t_- - \frac{N_s}{N_w} x. \tag{11}$$

Gdyby całkowita ilość przeniesionej wody (x) była znana, to z danych otrzymanych metodą Hittorfa można byłoby obliczyć prawdziwe i pozorne wartości liczb przenoszenia.

Według N e r n s t a (1900) wielkość x można oznaczyć przez dodanie do roztworu elektrolitu substancji obojętnej, np. cukru, która nie jest przenoszona przez prąd. Jeżeli cząsteczki wody nie byłyby przenoszone przez jony, to stężenie cukru powinno by pozostawać niezmienione, w przypadku przeciwnym musi wystąpić zmiana stężenia. Na podstawie tej zmiany można obliczyć ilość przeniesionej wody. Pierwsze próby stosowania tej metody nie dały określonych rezultatów, jednakże później udało się otrzymać, zwłaszcza w pracy W a s h b u r n a [2], wyniki pozytywne. Początkowo uważano sacharozę za najlepszą substancję obojętną ze względu na łatwość oznaczenia jej stężenia na drodze polarymetrycznej. Ostatnio uży-

* Oznaczenia „mniejsze“ i „większe“ są używane w sensie algebraicznym.

wa się jako substancji obojętnej mocznika; jego ilość oznacza się metodami chemicznymi [3].

W tablicy 27 podano średnie wartości x otrzymane dla roztworów pewnych soli chlorowcowych o stężeniach rzędu 1,3n w temperaturze 25°C oraz pozorne liczby przenoszenia (t_+) kationów i poprawione liczby (T_+ obliczone z równania (10).

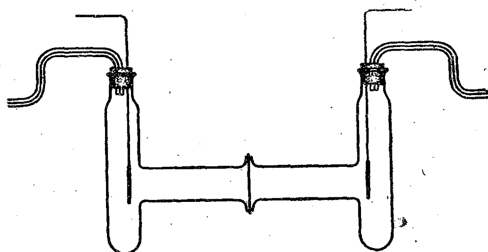
Tablica 27

Prawdziwe i pozorne liczby przenoszenia w 1,3n roztworach w temperaturze 25°C

Elektrolit	x	t_+	T_+
HCl	0,24	0,820	0,844
LiCl	1,5	0,278	0,304
NaCl	0,76	0,366	0,383
KCl	0,60	0,482	0,495
CsCl	0,33	0,485	0,491

Dla roztworów o stosunkowo dużych stężeniach liczby przenoszenia t_+ i T_+ różnią się dość znacznie od siebie. Z równania (10) wynika, że o ile x nie zmienia się znacznie ze stężeniem, różnica między prawdziwymi i pozornymi liczbami przenoszenia będzie znacznie mniejsza w roztworach bardziej rozcieńczonych, tj. dla małych wartości N_s.

Druga metoda oznaczania wypadkowej ilości wody przenoszonej podczas elektrolizy opiera się na pomiarze zmian objętości zachodzących podczas przepływu prądu przez układ, w którym anoda jest oddzielona od katody przeponą pergaminową. Do tych pomiarów stosuje się naczynie przedstawione na rysunku 40, składające się z dwóch części, połączonych przeponą pergaminową i zamkniętych kapilarami, w których obserwuje się ruch cieczy. Po uwzględnieniu poprawek dotyczących zmiany objętości przy elektrodach, wskutek biegu reakcji chemicznych, całkowitą zmianę objętości należy przypisać przyniesionym przez jony cząsteczkom wody [4]. Pewien wpływ na wyniki może wywierać zjawisko elektroosmozy (patrz str. 616) przez przeponę, dzielącą przestrzeń anodową od katodowej, zwłaszcza w przypadku bardziej stężonych roztworów; jednak na

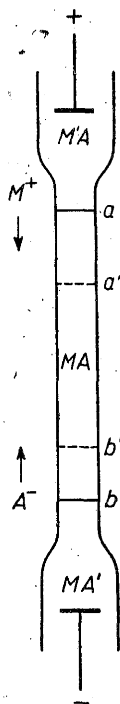


40. Przyrząd do badania wędrówki wody w polu elektrycznym.

ogół wyniki tych pomiarów wykazują dobrą zgodność z danymi przytoczonymi w tablicy 27.

Metoda ruchomej granicy. Oznaczenie liczb przenoszenia metodą ruchomej granicy jest zmianą oraz udoskonaleniem pomysłu zastosowanego przez L o d g e'a i W h e t h a m a (por. str. 78) do badań prędkości jonów. Metodę tę stosuje się obecnie w dokładnych pomiarach [5] ze względu na stosunkową jej prostotę i dokładność otrzymywanych w ten sposób wyników.

Jeżeli trzeba oznaczyć metodą ruchomej granicy liczby przenoszenia jonów, z których składa się elektrolit MA, np. chlorek potasowy, można założyć, że dwa inne elektrolity oznaczone M′A i MA′, np. chlorek litowy i octan potasowy, mające wspólny jon z badaną substancją MA, mogą być stosowane jako indykatory. Wyobraźmy sobie, że roztwór MA jest umieszczony między roztworami indykatorów, tak że w miejscach a i b utworzyły się ostro zaznaczone powierzchnie graniczne, jak to ilustruje rysunek 41. Anoda znajduje się w roztworze M′A, a katoda — w roztworze MA′. Dla zachowania wyraźnych granic między roztworami podczas przepływu prądu pierwszym warunkiem jest, aby prędkość jonu indykatora M′ była mniejsza od prędkości jonu M, a prędkość jonu A′ była mniejsza od prędkości jonu A. Zachowując ten warunek oraz szereg innych, które dalej zostaną krótko rozpatrzone, nie dopuścimy do „prześcigania" jonów M przez jony M′ na granicy a ani jonów A przez jony A′ na granicy b; w wyniku tego granice nie ulegną zatarciu. Ponieważ jony indykatorów mają prędkości mniejsze, noszą one niekiedy nazwę „jonów opóźnionych". Pod działaniem pola elektrycznego granica a przesunie się do położenia a', a granica b w tym samym czasie przesunie się do położenia b'. Odległości aa' i bb' zależą od prędkości jonów M i A, a ponieważ w całym środkowym roztworze gradient potencjału ma wartość jednakową, więc odcinki te są proporcjonalne do ruchliwości jonów u_+ i u_-. Zatem zgodnie z równaniem (4) otrzymamy



41. Zasada metody ruchomej granicy.

$$\frac{aa'}{aa' + bb'} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = t_+$$

i

$$\frac{bb'}{aa' + bb'} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = t_-,$$

co wskazuje, że liczby przenoszenia można oznaczyć przez obserwację ruchu granic a i b.

Stosując w praktyce metodę ruchomej granicy obserwuje się tylko ruch jednej granicy i unika się wyszukiwania dwóch roztworów indykatorów. Obliczenia wykonuje się w sposób następujący: podczas przechodzenia przez układ 1 faradaya przez każdy przekrój roztworu powinno przejść w jednym kierunku t_+ gramorównoważników kationu; jeżeli stężenie roztworu przy granicy utworzonej przez jony M wynosi c gramorównoważników w jednostce objętości, to podczas przepływu 1 faradaya granica ta powinna przesunąć się przez objętość $\frac{t_+}{c}$. Jeżeli przez roztwór przepłynie Q kulombów, granica utworzona przez kationy przesunie się przez objętość

$$\varphi = \frac{Qt_+}{Fc}, \tag{12}$$

gdzie F — 1 faraday, tj. 96 500 C. Jeżeli powierzchnia przekroju poprzecznego rurki, w której porusza się granica, wynosi a cm², a droga, którą przebyła granica podczas przepływu Q kulombów, wynosi l cm, to $\varphi = la$; w ten sposób z równania (12) otrzymamy

$$t_+ = \frac{la\,Fc}{Q}. \tag{13}$$

Ponieważ liczbę kulombów, które przepłynęły, można oznaczyć, więc liczba przenoszenia da się obliczyć z prędkości ruchu jednej z granic.

W dokładnych pomiarach należy wprowadzić poprawkę uwzględniającą zmianę objętości, zachodzącą w wyniku reakcji chemicznych na elektrodach i ruchu jonów. Jeżeli Δv wyraża odpowiedni wzrost objętości przestrzeni katodowej podczas przepływu 1 faradaya, to równanie (12) przybiera następującą postać:

$$\varphi + \frac{Q}{F}\Delta v = \frac{Qt_{\text{pop.}}}{Fc},$$

skąd

$$t_{\text{pop.}} = t_{\text{obserw.}} + c\,\Delta v, \tag{14}$$

gdzie $t_{\text{pop.}}$ — poprawiona liczba przenoszenia, a $t_{\text{obserw.}}$ — wartość obliczona z równania (13). Różnica między nimi ma znaczenie jedynie w roztworach stężonych.

Funkcja regulująca Kohlrauscha. Istotnym warunkiem występowania ostrej granicy jest, aby kationy M i M′ znajdujące się po obu jej stronach, poruszały się z równymi prędkościami podczas doświadczenia. Można wy-

kazać, że zależność, zwana *funkcją regulującą Kohlrauscha*, wyraża podstawowy warunek zachowania równych prędkości

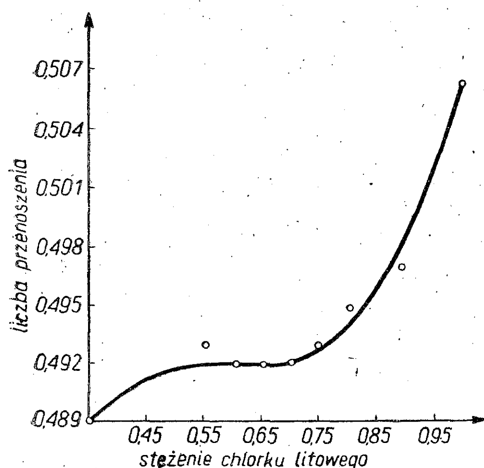
$$\frac{t_+}{c} = \frac{t'_+}{c'}, \tag{15}$$

gdzie t_+ i c — odpowiednio liczba przenoszenia i stężenie równoważnikowe jonu M w roztworze MA, a t'_+ i c'— odpowiednie wartości dla jonu M′ w roztworze M′A, przy czym roztwory MA i M′A tworzą obie strony granicy. Stężenie równoważnikowe każdego z elektrolitów, tj. MA i M′A, na granicy powinno być proporcjonalne do liczby przenoszenia jego kationu. Również i na granicy między solami MA i MA′ stężenia powinny być proporcjonalne do liczb przenoszenia odpowiednich anionów. Konieczność zachowania tego warunku można w sposób przybliżony wykazać na podstawie równania (3): liczba przenoszenia podzielona przez stężenie równoważnikowe jonu, równe cz, jest proporcjonalna do prędkości jonu, a zatem jeżeli iloraz $\frac{t}{c}$ jest równy dla obu jonów, to muszą być także równe ich prędkości.

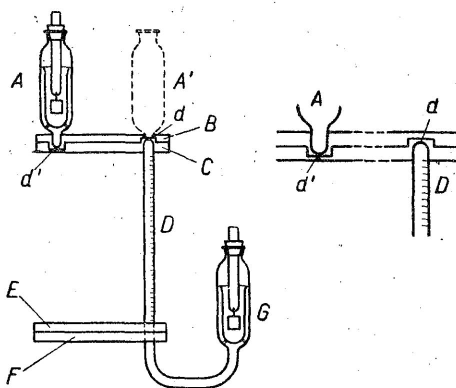
Teoretycznie stężenie indykatora na granicy podczas przepływu prądu powinno automatycznie przybierać wartość przewidywaną przez funkcję regulującą Kohlrauscha. Załóżmy, że stężenie indykatora jest większe niż powinno być według równania (15), wtedy gradient potencjału w tym roztworze będzie mniejszy niż trzeba do zachowania tej samej prędkości jonu M′ i M. Zatem jony M′ będą się opóźniały i ich stężenie na granicy będzie malało. W wyniku tego gradient potencjału w tej części roztworu będzie rósł do momentu, w którym prędkość jonów M′ stanie się równa prędkości jonu M wyprzedzającego jony M′. Podobnej automatycznej regulacji należy oczekiwać i w przypadku, gdy roztwór indykatora jako całości jest bardziej rozcieńczony, niżby to wynikało z równania (15).

Można by z tego wywnioskować, że rzeczywiste stężenie roztworu indykatora używanego do pomiaru liczb przenoszenia nie ma istotnego znaczenia. Jednak, jak wykazuje doświadczenie, automatyczne zachowanie funkcji regulującej Kohlrauscha nie jest osiągane całkowicie, gdyż, jak się okazało, liczby przenoszenia zależą w pewnym stopniu od stężenia roztworu indykatora. Zjawisko to ilustruje rysunek 42 na przykładzie doświadczalnych wartości liczb przenoszenia jonu potasowego w 0,1n roztworze chlorku potasowego, przy czym jako indykatora używano roztworów chlorku litowego o różnych stężeniach. Stężenie chlorku litowego, odpowiadające równaniu (15), wynosi 0,064n; zatem na podstawie stałości liczby przenoszenia, gdy stężenie chlorku litowego zawiera się w granicach od 0,055 do 0,075n, można przypuścić, że automatyczna regulacja

zachodzi jedynie w przypadku, gdy stężenie roztworu indykatora różni się niewiele od stężenia odpowiadającego funkcji Kohlrauscha. Naruszenie warunku określonego funkcją regulującą jest przypuszczalnie powodowane wpływem konwekcji zachodzącej na skutek występowania gradientu temperatury i gradientu gęstości w elektrolicie [6]. Podczas oznaczania liczb przenoszenia metodą ruchomej granicy stężenie (objętościowe) roztworu indykatora dobiera się tak, aby odpowiadało jak najdokładniej równaniu (15), przy czym do obliczenia c' korzysta się z przybliżonych wartości liczb przenoszenia. Następnie doświadczenie powtarza się z nieco innymi stężeniami roztworu indykatora tak długo, aż otrzyma się stałą



42. Zależność liczby przenoszenia od stężenia roztworu indykatora.



43. Przyrząd do oznaczania liczb przenoszenia metodą ścinanej granicy.

wartość liczby przenoszenia. Wartość ta nie zależy od przyłożonego potencjału, a zatem od natężenia prądu.

Metody doświadczalne. Jedną z trudności spotykanych przy oznaczaniu liczb przenoszenia za pomocą metody ruchomej granicy jest trudność otrzymania ostrych granic. Ostatnie prace, szczególnie M c I n n e s a i współpracowników, tak udoskonaliły technikę pomiarów, że metoda ta stała się obecnie najdokładniejszym sposobem oznaczania liczb przenoszenia. Ponieważ początkowo używane typy przyrządów dziś już nie są prawie zupełnie stosowane, opis ich zostanie pominięty; niżej podamy opis tylko przyrządów bardziej nowoczesnych.

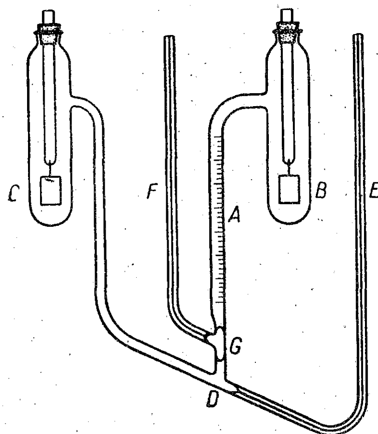
Na rysunku 43 [7] podano schemat przyrządu, stosowany w *metodzie ścinanej granicy*. *B* i *C* są to 2 dokładnie doszlifowane tarcze, z których jedna może się obracać względem drugiej; z górną tarczą połączone jest naczynie *A* zawierające elektrodę, a w dolnym — umocowana jest kalibrowana rurka *D*, w której ma poruszać się granica cieczy, przy czym rur-

ka ta jest połączona drugą parą identycznych tarcz E i F z naczyniem G, zawierającym drugą elektrodę. Naczynie A napełnia się roztworem indykatora, tak aby kropla wisząca przy jego dolnym otworze znajdowała się poniżej granicy między tarczami B i C. Badany roztwór umieszcza się w naczyniu G i w rurce D, tak aby z niej wystawała kropla ponad granicę tarczy C. Tarcze wykonane są w ten sposób, aby wypływające krople d i d' wpadały w małe zagłębienia, co pokazano w powiększeniu na prawej części rysunku 43. Następnie przez obrót tarczy B ustawia się naczynie A dokładnie nad rurką D w położeniu A' wyobrażonym linią przerywaną, przy czym wypływające krople ulegają ścięciu i tworzy się ostra granica. Tę metodę stosuje się dla „opadającej" granicy, poruszającej się w dół wzdłuż rurki D pod działaniem prądu, tj. w przypadku gdy roztwór indykatora ma mniejszą gęstość od roztworu badanego. Jeżeli roztwór indykatora ma gęstość większą niż roztwór badany, to należy używać granicy „podnoszącej" się, którą można otrzymać w sposób analogiczny, między dwiema dolnymi tarczami E i F. Wówczas roztwór indykatora umieszcza się w G, a roztwór badany — w A i D.

Jeżeli jako kationy indykatorów mogą być stosowane jony takiego metalu, który powstaje wskutek rozpuszczania się anody, jak np. kadm lub srebro, to można stosować *metodę samorzutnie powstającej granicy* [8]. Wówczas nie trzeba specjalnego roztworu indykatora; anodą jest blaszka metalowa, nad którą w pionowej rurce umieszcza się roztwór badany. Tak np. w przypadku roztworów azotanów można używać anody srebrnej, w przypadku roztworów chlorków — anody kadmowej; azotan srebra lub chlorek kadmowy, powstające podczas rozpuszczania odpowiednich anod, odgrywają rolę roztworów indykatorów. Stężenia powinny ustalać się automatycznie zgodnie z funkcją regulującą Kohlrauscha i powinna powstać ostra granica, zachowująca się w ciągu całego doświadczenia. Dzięki tej metodzie można otrzymać dość dokładne wyniki, daje się ona jednak stosować tylko w przypadkach, gdy można dobrać odpowiedni metal jako anodę.

Istnieje inny, prostszy, lecz mniej dokładny sposób oznaczania liczb przenoszenia przez obserwację poruszania się granicy. W celu utworzenia granicy stosuje się tu *metodę zamknięcia powietrznego* [9]. Rysunek 44 ilustruje zasadę przyrządu dla wznoszącej się granicy; kalibrowana rurka pomiarowa A ma średnicę wewnętrzną około 7 mm; E i F są cienkimi kapilarami, przy czym górny koniec kapilary F jest zamknięty rurką gumową z dwoma zaciskami. Elektrody znajdują się w naczyniach B i C. Po umieszczeniu elektrody B i zamknięciu górnego zacisku w górnej części kapilary F przyrząd napełnia się badanym roztworem. Zamykając dolny zacisk, wprowadza się maleńką bańkę powietrza G do rurki w miejscu

w którym kapilara *F* łączy się z *A* i *D*. Następnie usuwa się roztwór z *CDE* przez zassanie poprzez *C* i *E*, starając się nie poruszyć bańki *G*. Wtedy rurkę *CDE* napełnia się roztworem indykatora, umieszcza się w *C* elektrodę i przez regulację dolnego zacisku w górnej części kapilary *F* usuwa się bańkę powietrza *G* w takim stopniu, aby między roztworem indykatora w *CDE* i roztworem badanym w *A* mogła się utworzyć granica. Jeżeli nawet na początku granica nie jest wyraźna, to podczas przepływu prądu zaostrza się ona natychmiast.



44. Metoda tworzenia granicy za pomocą zamknięcia powietrznego.

Niezależnie od tego, w jaki sposób utworzono granicę, śledzi się jej ruch korzystając z różnicy współczynników załamania światła roztworu indykatora i roztworu badanego. Dla dobrej obserwacji różnica ta powinna być wystarczająco duża. Jeżeli mierzono przesunięcie się granicy (l) w określonym czasie i powierzchnia przekroju poprzecznego rurki (a) była znana, to w celu obliczenia liczb przenoszenia z równania (13) dla określonego stężenia równoważnikowego (c) roztworu badanego należy jedynie oznaczyć liczbę kulombów Q, które przeszły przez układ. Ilość elektryczności płynąca przez układ w czasie doświadczenia jest zazwyczaj tak mała, że nie można jej dokładnie zmierzyć za pomocą kulometru. W praktyce stosuje się więc prąd o znanym natężeniu przez określony przeciąg czasu; stałość natężenia prądu osiąga się przez zastosowanie automatycznych urządzeń, w których wykorzystuje się własności lamp elektronowych.

Wyniki pomiarów liczb przenoszenia. Wyniki otrzymane metodą Hittorfa i metodą ruchomej granicy wykazują zadowalającą zgodność w granicach błędu doświadczenia pod warunkiem, że pomiary wykonano wystarczająco dokładnie. Zgodność tę ilustruje tablica 28, podająca najdokładniejsze wartości liczb przenoszenia jonu potasowego w różnych roztworach chlorku potasowego w temperaturze 25°C.

Tablica 28

Liczby przenoszenia jonu potasowego w temperaturze 25°C

Stężenie, n	0,02	0,05	0,10	0,50	1,0
Metoda Hittorfa	0,489	0,489	0,490	0,490	0,487
Metoda ruchomej granicy	0,490	0,490	0,490	0,490	0,488

Wartości liczb przenoszenia otrzymane metodą ruchomej granicy są prawdopodobnie bardziej pewne.

Należy tu zaznaczyć, że wartości oznaczone metodą Hittorfa i metodą ruchomej granicy są tak zwanymi „pozornymi" liczbami przenoszenia (str. 142), ponieważ na skutek wędrówki cząsteczek wody zmienia się objętość, przez którą przesuwa się granica. Jednak w praktyce nie wnosi się poprawek do wartości doświadczalnych, ponieważ dokładne oznaczenie ilości wody przeniesionej podczas przepływu prądu jest bardzo trudne. Również podczas badania pewnych rodzajów ogniw galwanicznych spotykamy raczej pozorne niż rzeczywiste liczby przenoszenia (patrz str. 243).

Tablica 29

Liczby przenoszenia kationów w roztworach wodnych w temperaturze 25°C

Stężenie, n	HCl	LiCl	NaCl	KCl	KNO_3	$AgNO_3$	$BaCl_2$	K_2SO_4	$LaCl_3$
0,01	0,8251	0,3289	0,3918	0,4902	0,5084	0,4648	0,440	0,4829	0,4625
0,02	0,8266	0,3261	0,3902	0,4901	0,5087	0,4652	0,4375	0,4848	0,4576
0,05	0,8292	0,3211	0,3876	0,4899	0,5093	0,4664	0,4317	0,4870	0,4482
0,1	0,8314	0,3168	0,3854	0,4898	0,5103	0,4682	0,4253	0,4890	0,4375
0,2	0,8337	0,3112	0,3821	0,4894	0,5120	—	0,4162	0,4910	0,4233
0,5	—	0,300	—	0,4888	—	—	0,3986	0,4909	0,3958
1,0	—	0,287	—	0,4882	—	—	0,3792	—	—

W tablicy 29 podano pewne wartości liczb przenoszenia kationów różnych soli dla szeregu stężeń w temperaturze 25°C, otrzymane przeważnie metodą ruchomej granicy [10]. Odpowiednie liczby przenoszenia anionów można znaleźć przez odjęcie liczby przenoszenia kationu od jedności.

Wpływ temperatury na liczby przenoszenia. Zależność liczb przenoszenia od temperatury charakteryzują podane w tablicy 30 dane dla kationów niektórych chlorków w roztworach 0,01n. Wartości te otrzymano metodą Hittorfa; chociaż mogą być one przypuszczalnie mniej dokładne niż wartości przytoczone w tablicy 29, jednak stanowią one konsekwentny zespół danych.

Tablica 30

Wpływ temperatury na liczby przenoszenia kationów w 0,01n roztworach

Temperatura, °C	HCl	NaCl	KCl	$BaCl_2$
0	0,846	0,387	0,493	0,437
18	0,833	0,397	0,496	—
30	0,822	0,404	0,498	0,444
50	0,801	—	—	0,475

Liczby przenoszenia jonów chlorku potasowego zmieniają się niewiele wskutek zmiany temperatury, jednak dla roztworów chlorku sodowego, a szczególnie kwasu solnego występują widoczne zmiany. Stwierdzono, zwłaszcza dla jedno-jednowartościowych elektrolitów, że jeżeli liczba przenoszenia jonu jest większa od 0,5, jak to np. ma miejsce dla jonu wodorowego, to maleje ona w miarę wzrostu temperatury. Liczby przenoszenia mierzone w roztworach o znacznych stężeniach zbliżają się zatem do 0,5 w miarę wzrostu temperatury; innymi słowy, podczas wzrostu temperatury prędkości jonów dążą do wyrównania.

Liczby przenoszenia a stężenie; równanie Onsagera. Jak wynika z danych zawartych w tablicy 29, liczby przenoszenia na ogół zmieniają się podczas zmian stężenia elektrolitu; w celu ujęcia tej zależności zaproponowano następujące równanie:

$$t = t_0 - A\sqrt{c}, \tag{16}$$

gdzie t — liczba przenoszenia danego jonu w roztworze o stężeniu c, t_0 — odpowiednia wartość w roztworze o rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, otrzymana przez ekstrapolację, A — stała.

Równanie to stosuje się do roztworów rozcieńczonych, nie wyjaśnia ono zachowania się chlorku barowego i szeregu innych elektrolitów w roztworach o większych stężeniach. Poprawniejsze jest następujące równanie, słuszne aż do stosunkowo wysokich stężeń:

$$t = \frac{t_0 + 1}{1 + B\sqrt{c}} - 1, \tag{17}$$

gdzie B — stała dla danego elektrolitu [11]. Równanie to można napisać w sposób następujący:

$$\frac{t_0 + 1}{t + 1} = 1 + B\sqrt{c}; \tag{18}$$

interpretując graficznie zależność $\frac{1}{t+1}$ od $\sqrt{c}$ powinno się otrzymać linię prostą, co potwierdzono doświadczalnie w szeregu przypadków. Równanie (17) można napisać także w postaci szeregu potęgowego

$$t = t_0 - (t_0 + 1)Bc^{\frac{1}{2}} + (t_0 + 1)B^2c + (t_0 + 1)B^3c^{\frac{3}{2}} + \ldots$$

i jeżeli c jest małe, tj. w roztworach rozcieńczonych, gdy można pominąć wszystkie składniki poza wyrazem $c^{\frac{1}{2}}$, szereg przechodzi w równanie (16), ponieważ $(t_0 + 1)B$ jest wielkością stałą.

Równanie Onsagera wyrażające przewodnictwo równoważnikowe danego jonu λ_i można napisać w następującej postaci [por. równanie (34), str. 113]:

$$\lambda_i = \lambda^0 - A_i \sqrt{c}, \tag{19}$$

gdzie λ_i^0 — przewodnictwo jonowe w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, A_i — stała. Korzystając dla liczb przenoszenia z wyrażenia danego równaniem (5), tj. $t_i = \frac{\lambda_i}{\Lambda}$, gdzie Λ — przewodnictwo równoważnikowe elektrolitu w roztworze o danym stężeniu, otrzymamy

$$t_i = \frac{\lambda^0{}_i - A_i \sqrt{c}}{\Lambda}. \tag{20}$$

Wartość Λ można wyrazić przez Λ_0 i c za pomocą równania podobnego do równania (19); równanie (20) można zatem napisać w następującej postaci:

$$t_i = \frac{A}{1 - B\sqrt{c}} + D, \tag{21}$$

gdzie A, B i D — stałe. Równanie to, otrzymane na podstawie teorii Debye'a — Hückela — Onsagera, ma taką samą postać jak i empiryczne równanie (17), a zatem na ogół zgadza się z danymi doświadczalnymi; jednak wartości, którym powinny odpowiadać stałe A, B i D, aby dane doświadczalne czyniły zadość temu równaniu, różnią się od odpowiednich wartości teoretycznych. Różnice te są spowodowane faktem, że liczby przenoszenia oznacza się w takich roztworach, do których nie stosuje się równanie Onsagera w prostej postaci, ponieważ stężenia tych roztworów są zbyt wysokie.

Ponieważ równanie Onsagera jest, ściśle mówiąc, równaniem granicznym, więc słuszniejsze będzie sprawdzenie, czy znaleziona doświadczalnie zależność między liczbami przenoszenia i stężeniem zbliża się do odpowiedniej zależności teoretycznej w miarę wzrostu rozcieńczenia. Przewodnictwo równoważnikowe jonu jednowartościowego można wyrazić równaniem (37), str. 114

$$\lambda_i = \lambda_i^0 - \left(\frac{1}{2} A + B\lambda_i^0\right)\sqrt{c}, \tag{22}$$

przy czym w danym przypadku A i B są znanymi stałymi z równania Onsagera (patrz tablica 23, str. 114). Zatem liczbę przenoszenia t_+ kationu

jedno-jednowartościowego elektrolitu można przedstawić w następujący sposób:

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_+^0 - \left(\frac{1}{2}A + B\lambda_+^0\right)\sqrt{c}}{\Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{c}}, \tag{23}$$

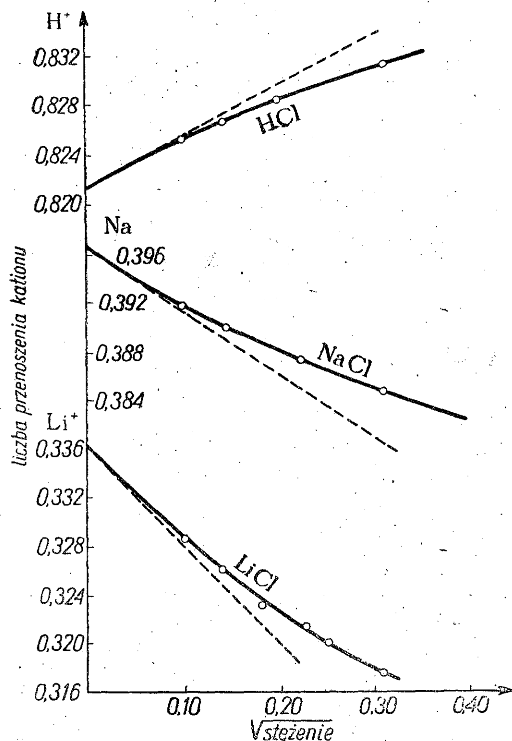
gdzie A i B są jednakowe dla obu jonów. Różniczkując równanie (23) względem $\sqrt{c}$ i wprowadzając warunek, że $c \to 0$, otrzymamy

$$\left(\frac{dt_+}{d\sqrt{c}}\right)_{c\to 0} = \frac{2t_+^0 - 1}{2\Lambda_0} A. \tag{24}$$

Zatem nachylenie krzywej wyobrażającej zależność liczb przenoszenia danego jonu od pierwiastka kwadratowego ze stężenia powinno dążyć do wartości granicznej, równej

$$\frac{(2t_+^0 - 1)A}{2\Lambda_0},$$

w miarę zbliżania się do rozcieńczenia nieskończenie wielkiego. Na rysunku 45 linie ciągłe przeprowadzono przez doświadczalnie znalezione wartości liczb przenoszenia kationów w roztworach wodnych w temperaturze 25°C; linie przerywane przedstawiają proste o granicznych współczynnikach; jak widać, w przypadku wystarczających rozcieńczeń dane doświadczalne wykazują dobrą zgodność z wymaganiami teorii przyciągania międzyjonowego [12].



45. Liczba przenoszenia a równanie Onsagera.

Przewodnictwa równoważnikowe jonów. Ponieważ wartości liczb przenoszenia i przewodnictwa równoważnikowego są znane dla różnych stężeń, więc na podstawie równania $\lambda_i = t_i\Lambda$ można przez ekstrapolację danych doświadczalnych określić przewodnictwa jonowe w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim. Można stosować dwie metody ekstrapolacji wartości doświadczalnych.

1. Pierwsza metoda opiera się na oddzielnej ekstrapolacji przewodnictw równoważnikowych i liczb przenoszenia w celu określenia odpowiednich wartości w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim; iloczyn tych wartości powinien być równy przewodnictwu jonowemu w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim. W tablicy 31 przytoczono dane, z których można obliczyć przewodnictwo jonu chlorowego.

Tablica 31

Obliczenie przewodnictwa jonu chlorowego w temperaturze 25°C

Elektrolit	$t^0_{Cl^-}$	Λ_0	$\lambda^0_{Cl^-}$
HCl	0,1790	426,16	76,28
LiCl	0,6633	115,03	76,30
$BaCl_2$	0,6035	126,45	76,31
KCl	0,5097	149,86	76,40

Średnia wartość przewodnictwa jonu chlorowego w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim w temperaturze 25°C, otrzymana z danych doświadczalnych dla roztworów czterech chlorków, wynosi 76,32 $\Omega^{-1}cm^2$. Jak widać, podane w ostatniej kolumnie tablicy 31 wyniki w istocie nie zależą od natury kationu, co zgadza się z prawem niezależnej wędrówki jonów Kohlrauscha.

2. W drugiej metodzie wykonuje się ekstrapolację wartości λ_i, otrzymanych dla różnych stężeń do rozcieńczenia nieskończenie wielkiego. W tablicy 32 podano przewodnictwa równoważnikowe jonu chlorowego o różnych stężeniach, obliczone z wartości doświadczalnych liczb przenoszenia i przewodnictwa czterech chlorków, do których odnoszą się dane w ta-

Tablica 32

Przewodnictwo równoważnikowe jonu chlorowego w temperaturze 25°C

Elektrolit	Stężenie, n			
	0,01	0,02	0,05	0,10
HCl	72,06	70,62	68,16	65,98
LiCl	72,02	70,52	67,96	65,49
NaCl	72,05	70,54	67,92	65,58
KCl	72,07	70,56	68,03	65,79

blicy 31. Wyniki te można przedstawić graficznie w postaci funkcji pierwiastka kwadratowego ze stężenia i następnie ekstrapolować je do roz-

cieńczenia nieskończenie wielkiego. W ten sposób określone przewodnictwo jonowe wynosi 76,3 $\Omega^{-1}\text{cm}^2$. Jednak dokładniejsza jest metoda analogiczna do opisanej na str. 69, oparta na zastosowaniu równania Onsagera. Dla całkowicie zdysocjowanego elektrolitu przewodnictwo jonu jednowartościowego wyraża się równaniem (22), przy czym wartości A i B są znane. Podstawiając do tego równania wartości λ_i dla różnych stężeń (podane w tablicy 32), można obliczyć odpowiednie wartości λ_i^0. Jeżeliby roztwory były tak rozcieńczone, że równanie Onsagera obowiązywałoby dla nich zupełnie dokładnie, to wszystkie wartości λ_i^0, otrzymane przy podstawieniu do równania dowolnego λ_i, byłyby jednakowe. Jednak ponieważ równanie to w swej prostej formie jest niezupełnie słuszne, więc wartości te w rzeczywistości rosną w miarę wzrostu stężenia (por. str. 71). Wyrażając graficznie λ_i^0 jako funkcję stężenia i następnie ekstrapolując do rozcieńczenia nieskończenie wielkiego, znaleziono wartość przewodnictwa równoważnikowego jonu chlorowego w roztworze wodnym, równą 76,34 $\Omega^{-1}\text{cm}^2$ w temperaturze 25°C; jest to najdokładniejsza ze wszystkich wyznaczonych wartości przewodnictwa jonu chlorowego [13].

Ponieważ znana jest dokładna wartość przewodnictwa jonu chlorowego, więc można obliczyć przewodnictwa jonowe kationów wodorowego, litowego, sodowego, potasowego i innych przez odjęcie przewodnictwa jonu chlorowego od przewodnictwa równoważnikowego roztworów odpowiednich chlorków. Na podstawie tych danych można obliczyć przewodnictwa jonowe innych anionów, a zatem i innych kationów. W ten sposób obliczono wartości podane w tablicy 13, str. 73.

Interesujący jest fakt, że zgodnie z tablicą 32 przewodnictwa równoważnikowe jonu chlorowego są prawie jednakowe w roztworach wszystkich czterech chlorków o równych stężeniach, szczególnie w roztworach bardziej rozcieńczonych. Fakt ten potwierdza podany wyżej pogląd, że prawo niezależnej wędrówki jonów Kohlrauscha stosuje się do roztworów rozcieńczonych elektrolitów mocnych zarówno o określonych stężeniach równoważnikowych, jak i w przypadku rozcieńczenia nieskończenie wielkiego.

Liczby przenoszenia w mieszaninach elektrolitów. Opublikowano stosunkowo mało prac dotyczących oznaczania liczb przenoszenia jonów w mieszaninach elektrolitów, chociaż stosowano tu zarówno metodę Hittorfa, jak i metodę ruchomej granicy. Według metody Hittorfa liczba przenoszenia dowolnego jonu, zgodnie z równaniem (3), jest równa liczbie gramorównoważników tego jonu, które ubyły z odpowiedniej przestrzeni elektrodowej, podzielonej przez całkowitą liczbę gramorównoważników wydzielonych w kulometrze. Można oznaczyć szukane liczby przenoszenia, analizując roztwór z przestrzeni anodowej i katodowej przed elektrolizą i po niej.

Podczas badania mieszanin chlorków metali alkalicznych i kwasu solnego stosowano metodę ruchomej granicy, przy czym dla utworzenia samorzutnie powstającej granicy używano anody kadmowej. W chwilę po rozpoczęciu elektrolizy można już obserwować obie granice. Pierwsza granica porusza się z dużą prędkością, co jest spowodowane dużą ruchliwością jonu wodorowego. Granica ta powstaje między mieszaniną kwasu solnego i chlorku metalu alkalicznego z jednej strony a roztworem chlorku metalu alkalicznego, z którego odpłynęły wszystkie jony wodorowe — z drugiej. Z prędkości poruszania się tej granicy określa się liczbę przenoszenia jonu wodorowego w mieszaninie elektrolitów. Wolniej poruszająca się granica powstaje między roztworem chlorku metalu alkalicznego i roztworem indykatora — chlorku kadmowego; z prędkości jej poruszania się nie można wnioskować o liczbach przenoszenia w mieszaninie. Liczba przenoszenia jonu metalu alkalicznego nie da się oznaczyć bezpośrednio z obserwacji ruchu granicy. Dlatego w innym doświadczeniu określa się liczbę przenoszenia jonu chlorowego w mieszaninie elektrolitów obserwując ruch granicy anionów i stosując jako indykator mieszaninę jodanu potasowego i kwasu jodowego. Ponieważ suma liczb przenoszenia trzech jonów powinna wynosić 1, więc z tych danych można obliczyć liczbę przenoszenia metalu alkalicznego [14].

Nienormalne liczby przenoszenia. W pewnych przypadkach, zwłaszcza w roztworach jodku kadmowego, liczba przenoszenia ulega dużym zmianom podczas zmian stężenia. Może być ona równa zeru lub nawet przyjmować pozornie wartości ujemne. W tablicy 33 przytoczono dane dla roztworów wodnych jodku kadmowego w temperaturze 18°C.

Tablica 33

Liczby przenoszenia w roztworach jodku kadmowego w temperaturze 18°C

Stężenie, n	0,0005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
t_+	0,445	0,444	0,442	0,396	0,296	0,127	0,003

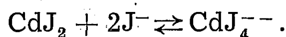
W przypadku stężeń przekraczających 0,5n liczba przenoszenia jonu kadmowego jest pozornie ujemna; oznacza to, że w roztworach stężonych kadm jest przenoszony przez prąd w kierunku przeciwnym do kierunku przepływu elektryczności dodatniej. Wynika stąd, że kadm jest składnikiem jonu ujemnego, obecnego w roztworze. Zjawisko to można wytłumaczyć tym, że w roztworze rozcieńczonym jodek kadmowy dysocjuje zwyczajnie



$$CdJ_2 \rightleftarrows Cd^{++} + 2J^-;$$

w takim roztworze zawierającym mniej niż 0,02 gramorównoważników na litr liczba przenoszenia jonu kadmowego jest normalna. Jednak w miarę

wzrostu stężenia jony jodowe łączą się z niezdysocjowanymi cząsteczkami jodku kadmowego, przy czym powstają jony zespolone CdJ_4^{--}



$$CdJ_2 + 2J^- \rightleftarrows CdJ_4^{--}.$$

Wskutek tego znaczna ilość kadmu wchodzi w skład anionów i jest przenoszona w kierunku odwrotnym do kierunku prądu; obserwowana pozorna liczba przenoszenia jonu kadmowego maleje. Jeżeli jony Cd^{++} i CdJ_4^{--} przenoszą w kierunkach przeciwnych jednakowe ilości elektryczności, to na pozór liczba przenoszenia będzie równa zeru. Względna liczba jonów CdJ_4^{--} rośnie w miarę wzrostu stężenia i pod koniec prawie cały jod wchodzi w skład CdJ_4^{--}. Prąd jest w tym przypadku prawie całkowicie przenoszony przez jony Cd^{++} i CdJ_4^{--}. Jeżeli prędkość CdJ_4^{--} jest większa niż prędkość Cd^{++}, co, jak się wydaje, zachodzi w rzeczywistości, to pozorna liczba przenoszenia kationu będzie ujemna. Podobną zależność liczby przenoszenia kationu od stężenia stwierdzono również w roztworach bromku kadmowego; można ją również wyjaśnić istnieniem analogicznych jonów $CdBr_4^{--}$. Mniejsze zmiany liczb przenoszenia obserwowano w innych elektrolitach; należy je przypuszczalnie również przypisać obecności jonów zespolonych w roztworach stężonych.

Zadania

1. 0,5n roztwór chlorku potasowego, zawierający 3,6540 g soli w 100 g roztworu, poddano [15] elektrolizie w temperaturze 25°C; stosowano katodę pokrytą chlorkiem srebra i anodę srebrną. Prąd o natężeniu 0,018 A wydzielił przez około 26 godzin w kulometrze srebrnym, włączonym szeregowo, 1,9768 g srebra. Analiza wykazała, że 119,48 g roztworu anodowego zawierało 3,1151 g chlorku potasowego na 100 g roztworu, natomiast 122,93 g roztworu katodowego zawierało 4,1786 g soli na 100 g. Obliczyć wartości liczby przenoszenia jonu potasowego na podstawie danych charakteryzujących roztwór anodowy i katodowy.

2. Przez roztwór chlorku litowego płynął prąd [16] o natężeniu 0,025 A przez 8 godzin. Używano anody srebrnej i katody pokrytej chlorkiem srebra; w kulometrze wydzieliło się 0,73936 g srebra. Roztwór wyjściowy zawierał 0,43124 g chlorku litowego na 100 g wody, a po elektrolizie 128,615 g roztworu anodowego zawierało 0,35941 g soli na 100 g wody, natomiast 123,074 g roztworu katodowego zawierało 0,50797 g soli na 100 g wody. Obliczyć liczbę przenoszenia jonu chlorowego z danych dla przestrzeni anodowej oraz z danych dla przestrzeni katodowej.

3. W jednym z pomiarów metodą ruchomej granicy [17] w roztworze 0,1n KCl z indykatorem LiCl o stężeniu 0,065n płynął prąd o stałym natężeniu 0,005893 A przez rurkę o stałej powierzchni przekroju poprzecznego 0,1142 cm². Obserwowano przesuwanie się granicy przez kolejne podziałki w następujących okresach czasu:

Odczyt na podziałce, cm . . .	0,5	5,50	5,80	6,10	6,40	6,70	7,00
Czas, sek	0	1900	2016	2130	2243	2357	2472

Obliczyć średnią wartość liczby przenoszenia jonu potasowego. Gradient potencjału wynosił 4 V/cm. Obliczyć ruchliwość jonu potasowego w polu o gradiencie równym 1 V/cm.

4. Podczas oznaczania liczby przenoszenia kadmu w roztworach jodku kadmowego otrzymano następujące wyniki, używając anody kadmowej [18]:

Roztwór wyjściowy Cd, %*	Roztwór anodowy po elektrolizie		Ilość srebra wydzielona w kulometrze, g
	masa	Cd, %	
2,5974	138,073	2,8576	0,7521
1,3565	395,023	1,4863	0,9538
0,8820	300,798	1,0096	0,9963
0,4500	289,687	0,5654	0,9978
0,2311	305,750	0,3264	0,9604
0,1390	301,700	0,1868	0,5061

* Liczba gramów kadmu w 100 g roztworu.

Obliczyć pozorną liczbę przenoszenia jonu kadmowego w roztworach o różnych stężeniach i wyniki przedstawić graficznie jako funkcję stężenia.

5. Doświadczalnie znaleziona wartość przewodnictwa właściwego 0,2n roztworu chlorku sodowego wyniosła $1{,}75\cdot10^{-2}\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$ w temperaturze 18°C. W roztworze tym liczba przenoszenia kationu wynosi 0,385. Obliczyć przewodnictwo równoważnikowe jonów sodowego i chlorowego.

6. Roztwór zawiera 0,04n chlorek sodowy, 0,02n kwas solny i 0,04n siarczan potasowy. Obliczyć, jaka w przybliżeniu część prądu jest przenoszona przez jony Na^+, K^+, H^+, Cl^- i SO_4^{--}, korzystając z danych zawartych w tablicach 10 i 13 i zakładając, że przewodnictwo każdego jonu jest równe przewodnictwu, które wykazuje on w roztworze o stężeniu tego jonu, równym całkowitemu stężeniu równoważnikowemu danego roztworu.

7. Przewodnictwa równoważnikowe i liczby przenoszenia kationu w roztworach chlorku amonowego o różnych stężeniach w temperaturze 25°C wynoszą [19]:

, n	0,01	0,02	0,05	0,10
Λ, $\Omega^{-1}\mathrm{cm}^2$.	141,28	138,33	133,29	128,75
t_-	0,4907	0,4906	0,4905	0,4907

Wykorzystać powyższe dane w celu obliczenia przewodnictwa równoważnikowego jonów amonowego i chlorowego w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim metodą opisaną na str. 155.

8. Korzystając z wyników poprzedniego zadania obliczyć zgodnie z równaniem Onsagera graniczne nachylenie krzywej, wyrażającej zależność liczby przenoszenia jonu amonowego w roztworze chlorku amonowego od pierwiastka kwadratowego ze stężenia.

9. Roztwór Ba(HSO ₄ w kwasie siarkowym poddano elektrolizie używając elektrod nie reagujących chemicznie [20]. Przed elektrolizą 1 g tego roztworu zawierał

0,2503 g $BaSO_4$. Po przejściu 4956 kulombów odlano 41 ml anolitu i 39 ml katolitu. Gęstości tych roztworów wynosiły 1,9. Analiza wykazała, że porcje te zawierały odpowiednio 0,2411 i 0,2621 g $BaSO_4$ na gram roztworu. Obliczyć liczbę przenoszenia kationu.

10. Roztwór, zawierający 2,9359 g chlorku sodowego i 0,58599 g mocznika na 100 g roztworu, poddano elektrolizie używając anody srebrnej i katody pokrytej chlorkiem srebra. Prąd wydzielił w czasie elektrolizy 4,5025 g srebra w kulometrze. Stwierdzono [21], że 141,984 g anolitu zawierało 3,2871 g chlorku sodowego i 0,84277 g mocznika, a 57,712 g katolitu zawierało 2,5775 g chlorku sodowego i 0,32872 g mocznika. Obliczyć rzeczywiste i pozorne liczby przenoszenia jonów chlorku sodowego w danym roztworze.

Literatura

1. Jones, Dole, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1073 (1929); MacInnes, Dole, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 1357 (1931); Jones, Bradshaw, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 138 (1932).
2. Washburn, *J. Am. Chem. Soc.* **31**, 322 (1909); Washburn, Millard, *J. Am. Chem. Soc.* **37**, 694 (1915).
3. Taylor i in., *J. Chem. Soc.* 2095 (1929); 2497 (1932); 902 (1937).
4. Remy, *Z. physik. Chem.* **89**, 529 (1915); **118**, 161 (1925); **124**, 394 (1926); *Trans. Faraday Soc.* **33**, 381 (1927); Baborovský i in., *Rec. trav. chim.* **42**, 229, 553 (1923); *Z. physik. Chem.* **129**, 129 (1927); **131**, 129 (1927); **163A**, 122 (1933); *Trans. Electrochem. Soc.* **75**, 283 (1939); Hepburn, *Phil. Mag.* **25**, 1074 (1938).
5. MacInnes, Longsworth, *Chem. Revs.* **11**, 171 (1932); Longsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 2741 (1932); **57**, 1185 (1935).
6. MacInnes, Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 2246 (1923); MacInnes, Longsworth, *Chem. Revs.* **11**, 171 (1932); Hartley, Moilliet, *Proc. Roy. Soc.* **140A**, 141 (1933).
7. MacInnes, Brighton, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 994 (1925).
8. Cady, Longsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1656 (1929); Longsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1698 (1935); *J. Chem. Education* **11**, 420 (1934).
9. Hartley, Donaldson, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 457 (1937).
10. Longsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1185 (1935); **60**, 3070 (1938).
11. Jones, Dole, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1073 (1929); Jones i in., *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 138 (1932); **58**, 1476 (1936); Dole, *J. Phys. Chem.* **35**, 3647 (1931).
12. Longsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1185 (1935); Hartley, Donaldson, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 457 (1937); Samis, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 469 (1937).
13. Longsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 2741 (1932); MacInnes, *J. Franklin Inst.* **225**, 661 (1938); Owen, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2441 (1935).
14. Longsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 1897 (1930).
15. MacInnes, Dole, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 1357 (1931).
16. Jones, Bradshaw, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 138 (1932).
17. MacInnes, Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 2246 (1923).
18. Jahn i in., *Z. physik. Chem.* **37**, 673 (1901).
19. Longsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1185 (1935).
20. Hammett, Lowenheim, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 2620 (1934).
21. Taylor, Sawyer, *J. Chem. Soc.* 2095 (1929).

ROZDZIAŁ V

POTENCJAŁ TERMODYNAMICZNY I AKTYWNOŚĆ

Cząstkowe molowe wielkości [1]. Funkcje termodynamiczne, mające zastosowanie w elektrochemii, np. entalpia, potencjał termodynamiczny i inne, zależą od temperatury, ciśnienia, objętości itd., tj. od stanu układu i od ilości tworzących go składników. Dla danej masy układu temperatura, ciśnienie i objętość nie są zmiennymi niezależnymi, a zatem w ogólnym przypadku wystarczy wyrazić funkcje termodynamiczne za pomocą dwóch spośród tych zmiennych, np. za pomocą temperatury i ciśnienia. Jeżeli przez X oznaczymy którąkolwiek z tych ekstensywnych własności (tzn. takich własności, których wielkość jest określona przez stan układu i ilości składników, tj. liczbę ich moli), to *cząstkową molową wartość* tej własności dla dowolnego składnika i danego układu definiuje wzór

$$\overline{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{p,\, T,\, n_1,\, n_2 \ldots} ; \tag{1}$$

oznacza się ją symbolem, stosowanym dla danej własności, z kreską u góry. Cząstkowa molowa wielkość przedstawia w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem przyrost własności X wskutek dodania 1 mola składnika i do układu zawierającego tak dużą ilość substancji, że nie następuje przy tym istotna zmiana składu układu.

Jeżeli nastąpiła nieznaczna zmiana składu układu w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem, tak że liczba moli pierwszego składnika wzrosła o dn_1, drugiego — o dn_2 lub ogólnie liczba moli składnika i o dn_i, to całkowita zmiana dX własności X wynosi

$$(dX)_{T,\,p} = \overline{X}_1\, dn_1 + \overline{X}_2\, dn_2 + \ldots + \overline{X}_i\, dn_i + \ldots \tag{2}$$

Obliczając dX z równania (2) należy, oczywiście, postawić znak minus przed członami $\overline{X}dn$ dla wszystkich tych składników, których ilości maleją podczas zmiany składu układu.

Cząstkowy molowy potencjał termodynamiczny; potencjał chemiczny. Cząstkowy molowy potencjał termodynamiczny jest ważną własnością termodynamiczną, mającą istotne znaczenie przy badaniu elektrolitów. Oznacza się go przez $\overline{G}$ przy czym G oznacza *potencjał termodynamicz-*

*ny** według G i b b s a i L e w i s a, lub przez μ, gdy chodzi o *potencjał chemiczny*. Zatem odpowiednia postać równania (2) wyrażająca przyrost potencjału termodynamicznego podczas zmiany składu układu w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem jest

$$(dG)_{T,p} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \ldots + \mu_i dn_i + \ldots \tag{3}$$

Jednym z termodynamicznych warunków równowagi jest $(dG)_{T,p} = 0$; zatem dla układu znajdującego się w równowadze w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem

$$\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \ldots + \mu_i dn_i + \ldots = \sum_i \mu_i dn_i = 0. \tag{4}$$

Cząstkowa molowa objętość składnika i w mieszaninie gazów doskonałych, które ze sobą nie reagują, jest równa jego objętości molowej v_i w układzie, ponieważ zmieszanie nie zmienia objętości. Jeżeli przez p_i oznaczymy ciśnienie cząstkowe danego składnika, to v_i jest równe $\frac{RT}{p_i}$, gdzie R oznacza stałą gazową na mol, a T — temperaturę bezwzględną. Z termodynamiki wiadomo, że cząstkowa molowa objętość $\bar{v}_i$ jest związana z potencjałem chemicznym równaniem

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2, \ldots}, \tag{5}$$

zatem dla mieszaniny gazów doskonałych

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2 \ldots} = \frac{RT}{p_i}. \tag{6}$$

Całkując równanie (6) otrzymamy potencjał chemiczny gazu doskonałego i w mieszaninie

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i, \tag{7}$$

gdzie μ_i^0 jest stałą, zależną tylko od natury gazu i od temperatury układu. Stała μ_i^0 oczywiście jest równa potencjałowi chemicznemu gazu doskonałego o ciśnieniu cząstkowym równym jedności.

Aktywność i współczynnik aktywności [2]. Gdy czysta ciecz lub mieszanina znajduje się w równowadze ze swą parą, potencjał chemiczny każdego składnika w cieczy powinien być równy potencjałowi chemicznemu tego składnika w parze. Termodynamika bowiem wymaga, aby nieznacz-

* Procesy elektrochemiczne prawie zawsze zachodzą w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem; w tych warunkach wygodną funkcją termodynamiczną jest G. Często potencjał termodynamiczny oznacza się przez F, jednak aby nie mylić tego symbolu ze stałą Faradaya, liczni autorzy używają obecnie symbolu G zamiast F.

na zmiana w układzie znajdującym się w równowadze w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem nie zmieniała wartości potencjału termodynamicznego, tj. $(\partial G)_{T,p} = 0$. Zatem jeżeli można uważać parę za gaz doskonały, to potencjał chemiczny składnika i w roztworze można napisać w takiej samej postaci jak równanie (7), przy czym w tym przypadku p_i oznacza ciśnienie cząstkowe składnika w parze, która znajduje się w równowadze z roztworem. Dla pary nie będącej gazem doskonałym ciśnienie cząstkowe należy zastąpić aktywnością ciśnieniową, czyli lotnością; nie ma potrzeby rozważać tu tej poprawki. Zgodnie z prawem Raoulta ciśnienie cząstkowe pary dowolnego składnika roztworu doskonałego jest proporcjonalne do jego ułamka molowego x_i w roztworze, a zatem potencjał chemiczny tego składnika w fazie ciekłej wynosi

$$\mu_i = \mu_p^0 + RT \ln p_i = \mu_x^0 + RT \ln x_i . \tag{8}$$

Dla danego składnika roztworu stała μ_x^0 nie zależy od składu, a jedynie od temperatury i ciśnienia, ponieważ zależność między ułamkiem molowym i prężnością pary jest funkcją całkowitego ciśnienia układu.

Jeżeli badany roztwór nie jest doskonały, jak to zazwyczaj ma miejsce (szczególnie w przypadku roztworów elektrolitów), to równanie (8) nie daje się zastosować i zmienia się je umownie w następujący sposób:

$$\mu_i = \mu_x^0 + RT \ln x_i f_i , \tag{9}$$

gdzie f_i jest współczynnikiem o charakterze poprawki, nazywanym *współczynnikiem aktywności* składnika i w danym roztworze. Iloczyn xf nazywa się *aktywnością* danego składnika i oznacza się literą a, a więc

$$\mu_i = \mu_x^0 + RT \ln a_i . \tag{10}$$

Jak wynika z równań (8) i (10), aktywność można uważać w tym przypadku za pojęcie zastępujące ułamek molowy danego składnika. Z zestawienia równań (8) i (9) wynika, że dla roztworu doskonałego współczynnik aktywności f jest równy jedności. Ogólnie, różnica między jednością i wartością współczynnika aktywności w danym roztworze jest miarą odchylenia tego roztworu od stanu roztworu doskonałego.

Dla układu złożonego z rozpuszczalnika, oznaczonego indeksem 1, i z substancji rozpuszczonej, oznaczonej indeksem 2, odpowiednie potencjały chemiczne są równe

$$\mu_1 = \mu_{x(1)}^0 + RT \ln x_1 f_1 \tag{11}$$

i

$$\mu_2 = \mu_{x(2)}^0 + RT \ln x_2 f_2 . \tag{12}$$

Wiadomo, że roztwór dąży do własności roztworu doskonałego w miarę wzrostu rozcieńczenia. Zatem f_2 zbliża się do jedności, gdy x dąży do ze-

ra, a f_1 zbliża się do jedności, gdy x_1 dąży do jedności. Dlatego wygodnie jest przyjąć następujące definicje:

$$f_1 \to 1, \text{ gdy } x_1 \to 1 \text{ i } f_2 \to 1, \text{ gdy } x_2 \to 0.$$

Ponieważ f_1 i x_1 równają się jedności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, tj. dla czystego rozpuszczalnika, więc z równania (11) wynika, że potencjał chemiczny czystej cieczy jest równy $\mu^0_{x(l)}$ i wobec tego ma wartość stałą w danej temperaturze i ciśnieniu. Rozpatrując równowagę między fazą stałą i jej parą można łatwo wykazać, że to samo rozumowanie odnosi się i do czystej substancji stałej.

Rodzaje współczynników aktywności. Podane wyżej równania nadają się do scharakteryzowania zachowania się rozpuszczonych substancji ciekłych. W przypadku rozpuszczonych substancji stałych, zwłaszcza elektrolitów, wygodniejsza jest inna postać tych równań. W bardzo rozcieńczonym roztworze ułamek molowy substancji rozpuszczonej x jest proporcjonalny do jej stężenia (c), tj. liczby moli w litrze roztworu, oraz do jej molarności (m), tj. liczby moli w 1000 g rozpuszczalnika. Zatem w przypadku roztworów rozcieńczonych, które są zbliżone do roztworów doskonałych, można napisać

$$\mu = \mu^0_x + RT \ln x \tag{13a}$$

albo

$$\mu = \mu^0_c + RT \ln c, \tag{13b}$$

albo

$$\mu = \mu^0_m + RT \ln m, \tag{13c}$$

gdzie μ^0_x, μ^0_c i μ^0_m są stałymi, przy czym ich stosunki wzajemne zależą od współczynnika proporcjonalności, którym x, c i m są związane między sobą w roztworach rozcieńczonych. W przypadku roztworów o stężeniach skończonych, których nie można uważać za doskonałe, należy wprowadzić do równań odpowiednie współczynniki aktywności, wtedy

$$\mu = \mu^0_x + RT \ln x f_x = \mu^0_x + RT \ln a_x, \tag{14a}$$

$$\mu = \mu^0_c + RT \ln c f_c = \mu^0_c + RT \ln a_c, \tag{14b}$$

$$\mu = \mu^0_m + RT \ln m f_m = \mu^0_m + RT \ln a_m, \tag{14c}$$

gdzie przez a oznaczono odpowiednie aktywności.

Jak widać z równań (14), aktywność składnika w roztworze można wyrazić tylko przez stosunek* dwóch potencjałów chemicznych, a mianowicie μ i μ^0, dlatego zazwyczaj wybiera się dla każdego składnika taki *stan od-*

---

* Jest to stosunek, a nie różnica, ponieważ w równaniach (14) aktywność jest pod znakiem logarytmu.

niesienia, czyli *stan standardowy* (podstawowy), w którym aktywność przyjmuje się umownie za równą jedności. Z podanych wyżej równań wynika od razu, że w stanie standardowym potencjał chemiczny μ jest równy odpowiedniej wartości μ^0. Zatem aktywność składnika w dowolnym roztworze zawsze wyraża się stosunkiem jej wartości do odpowiedniej wartości w umownym stanie standardowym. Oczywiście stan standardowy będzie różny w zależności od tego, którą z postaci równania (14) wybrano dla określenia aktywności.

W rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, gdy roztwór jest doskonały, wszystkie trzy współczynniki aktywności substancji rozpuszczonej, tj. f_x, f_c i f_m, są równe jedności, lecz przy stężeniach skończonych wartości współczynników różnią się od jedności i już nie są sobie równe. Łatwo można określić zależność między tymi wielkościami. Można wykazać, że ułamek molowy x, stężenie c i molarność m substancji rozpuszczonej wiążą się następującymi zależnościami:

$$x = \frac{0{,}001cM_1}{\rho - 0{,}001cM_2 + 0{,}001cM_1} = \frac{0{,}001mM_1}{1 + 0{,}001mM_1}, \qquad (15)$$

gdzie ρ oznacza gęstość roztworu, a M_1 i M_2 — ciężary cząsteczkowe substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika. W roztworach bardzo rozcieńczonych te trzy wielkości oznacza się przez x_0, c_0 i m_0. Gęstość takiego roztworu jest równa ρ_0, tj. równa jest w rzeczywistości gęstości czystego rozpuszczalnika. Ponieważ wartości $0{,}001cM_1$, $0{,}001cM_2$ i $0{,}001mM_1$ można przy tym zaniedbać jako bardzo małe, więc z równania (15) otrzymamy

$$x_0 = \frac{0{,}001c_0M_1}{\rho_0} = 0{,}001m_0M_1 . \qquad (16)$$

Równanie to również potwierdza uprzednio wypowiedziane twierdzenie, że w bardzo rozcieńczonych roztworach ułamek molowy, stężenie i molarność są do siebie proporcjonalne.

Niech μ_0 oznacza potencjał chemiczny danej substancji rozpuszczonej w bardzo rozcieńczonym roztworze, w którym x, c i m są równe odpowiednio x_0, c_0 i m_0, a wszystkie współczynniki aktywności są równe jedności. Dalej, jeżeli μ oznacza potencjał chemiczny tej substancji w innym roztworze, którego stężenie wynosi x, c lub m, to z trzech postaci równania (14) wynika, że $(\mu - \mu_0)$ można wyrazić trojako:

$$RT \ln \frac{xf_x}{x_0} = RT \ln \frac{cf_c}{c_0} = RT \ln \frac{mf_m}{m_0},$$

skąd

$$\frac{xf_x}{x_0} = \frac{cf_c}{c_0} = \frac{mf_m}{m_0}. \qquad (17)$$

Przez kombinację równań (15), (16) i (17) można wyprowadzić zależność między trzema współczynnikami aktywności substancji rozpuszczonej w danym roztworze

$$f_x = f_c \frac{\rho - 0{,}001cM_2 + 0{,}001cM_1}{\rho_0} = f_m(1 + 0{,}001mM_1)\,. \qquad (18)$$

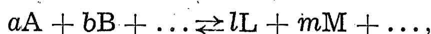
Z równania tego wynika, że w roztworach rozcieńczonych f_c i f_m powinny być prawie jednakowe i że wartość f_x nieznacznie się różni od wartości innych współczynników aktywności w roztworach o stężeniu mniejszym niż 0,1n.

Podane wzory są słuszne, gdy substancja rozpuszczona składa się z cząsteczek; dla elektrolitów używa się średniego współczynnika aktywności (patrz str. 169). W tym przypadku do wyrażeń $0{,}001cM_1$ i $0{,}001mM_1$ należy wprowadzić czynnik ν, równy liczbie jonów powstających podczas dysocjacji jednej cząsteczki elektrolitu. Otrzymuje się wtedy

$$f_x = f_c \frac{\rho - 0{,}001cM_2 + 0{,}001\nu cM_1}{\rho_0} = f_m(1 + 0{,}001\nu mM_1)\,. \qquad (19)$$

Współczynnik aktywności f_x nazywa się czasami *racjonalnym współczynnikiem aktywności*, ponieważ wyraża on najwierniej stopień odchylenia od stanu doskonałego, odpowiadającego prawu Raoulta. Jednak współczynnik ten jest rzadko używany przy badaniu roztworów elektrolitów; stosuje się natomiast wtedy f_c i f_m, nazywane *praktycznymi współczynnikami aktywności*. Współczynnik f_c, pisany bez indeksu, jest używany zazwyczaj podczas badania równowag w elektrolitach dla wyrażenia aktywności poszczególnych rodzajów jonów. Aktywność jonu i jest więc równa $c_i f_i$, gdzie c_i wyraża rzeczywiste stężenie jonów, przy czym jeżeli dysocjacja nie jest całkowita, należy to uwzględnić w odpowiedni sposób. Natomiast współczynnika f_m, oznaczanego literą γ, używa się prawie zawsze w badaniu termodynamiki ogniw galwanicznych. Aktywność określonego rodzaju jonów wyraża się przez $m\gamma_i$, gdzie m oznacza całkowitą molarność jonowego składnika elektrolitu bez poprawki na niecałkowitą dysocjację. W związku z tym γ nazywa się czasami *stechiometrycznym współczynnikiem aktywności*.

Stała równowagi a zmiana potencjału termodynamicznego. Jeżeli układ, w którym zachodzi reakcja chemiczna odwracalna



$$aA + bB + \ldots \rightleftarrows lL + mM + \ldots,$$

znajduje się w stanie równowagi, to istnieje, jak łatwo można udowodnić na podstawie równań (4) i (14), następująca zależność:

$$\frac{a_L^l \cdot a_M^m \ldots}{a_A^a \cdot a_B^b \ldots} = K, \qquad (20)$$

gdzie K oznacza *stałą równowagi* badanego układu. Równanie (20) wyraża *prawo działania mas,* które stosuje się do dowolnego układu doskonałego i niedoskonałego. Jeżeli zastąpimy aktywność a przez fc lub γm, to otrzymamy następujące równania dla stałej równowagi, często używane w elektrochemii:

$$K_c = \frac{c_L^l \cdot c_M^m \ldots}{a_A^a \cdot c_B^b \ldots} \cdot \frac{f_L^l \cdot f_M^m \ldots}{f_A^a \cdot f_B^b \ldots}, \tag{21a}$$

$$K_m = \frac{m_L^l \cdot m_M^m \ldots}{m_A^a \cdot m_B^b \ldots} \cdot \frac{\gamma_L^l \cdot \gamma_M^m \ldots}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b \ldots}. \tag{21b}$$

Jeżeli w badanym układzie składniki mają stężenia lub aktywności odpowiadające stanowi równowagi, to zmiana potencjału termodynamicznego podczas przekształcania substancji wyjściowych w produkty reakcji jest równa zeru. Jeżeli jednak stężenia lub aktywności różnych substancji są dowolne, to przemianie towarzyszy określona zmiana potencjału termodynamicznego. Jeżeli więc aktywności substancji A, B itd. są dowolne oraz a moli A i b moli B itd. przechodzi wtedy w l moli L, m moli M itd., a stężenia nie ulegają wtedy znacznej zmianie, to wzrost potencjału termodynamicznego ΔG w stałej temperaturze wyraża się wzorem

$$-\Delta G = RT \ln K - RT \ln \frac{a_L^l \cdot a_M^m \ldots}{a_A^a \cdot a_B^b \ldots}. \tag{22}$$

Równanie to jest jedną z postaci znanej *izotermy reakcji chemicznej*. Jeżeli dowolne aktywności substratów i produktów dobrać w ten sposób, aby substancje te znajdowały się w stanach standardowych, tj. aby wszystkie wartości a w równaniu (22) były równe jedności, to otrzymamy

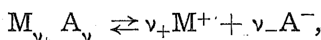
$$-\Delta G^0 = RT \ln K, \tag{23}$$

gdzie ΔG^0 oznacza *standardową zmianę potencjału termodynamicznego procesu.*

Aktywności elektrolitów. Jeżeli substancja rozpuszczona jest elektrolitem, to wyboru stanu standardowego jonów dokonuje się w sposób podany poprzednio; jest to hipotetyczny stan roztworu doskonałego o aktywności równej jedności. W tym roztworze własności termodynamiczne substancji rozpuszczonej, np.: cząstkowa molowa entalpia, ciepło molowe, objętość itd. są zgodne z odpowiednimi własnościami roztworu rzeczywistego w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, a więc wtedy gdy zachowuje się on jak roztwór doskonały.

Dla niezdysocjowanej części elektrolitu wygodnie określić stan standardowy w ten sposób, aby potencjał chemiczny niezdysocjowanego elektrolitu był równy sumie potencjałów chemicznych jonów w ich stanach

standardowych. Rozpatrzmy np. elektrolit $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$, który dysocjuje w następujący sposób:



$$M_{\nu_+}A_{\nu_-} \rightleftarrows \nu_+M^+ + \nu_-A^-,$$

przy czym powstaje ν_+ jonów M^+ i ν_- jonów A^-. Potencjały chemiczne tych jonów wyrażają się ogólnymi równaniami:

$$\mu_{M^+} = \mu_+^0 + RT\ln a_+ \tag{24a}$$

i

$$\mu_{A^-} = \mu_-^0 + RT\ln a_-, \tag{24b}$$

gdzie a_+ i a_- oznaczają odpowiednio aktywności jonów M^+ i A^-. Jeżeli potencjał chemiczny niezdysocjowanej części elektrolitu w danym roztworze oznaczyć przez μ_2, a przez μ_2^0 — jego wartość w stanie standardowym, to zgodnie z przyjętą wyżej definicją

$$\mu_2^0 = \nu_+\mu_+^0 + \nu_-\mu_-^0. \tag{25}$$

Gdy układ, złożony z cząsteczek niezdysocjowanych i swobodnych jonów w roztworze, jest w stanie równowagi, to przy niewielkiej zmianie stanu, następującej w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem, potencjał termodynamiczny układu nie ulega zmianom. Ponieważ jedna cząsteczka elektrolitu dysocjuje dając ν_+ dodatnich i ν_- ujemnych jonów, więc [por. z równaniem (4)]

$$\nu_+(\mu_+^0 + RT\ln a_+) + \nu_-(\mu_-^0 + RT\ln a_-) = \mu_2^0 + RT\ln a_2, \tag{26}$$

gdzie a_2 oznacza aktywność niezdysocjowanej części elektrolitu. Po podstawieniu μ_2^0 z równania (25) zgodnie z obranymi stanami standardowymi otrzymamy

$$\nu_+RT\ln a_+ + \nu_-RT\ln a_- = RT\ln a_2,$$

skąd

$$a_+^{\nu_+}\cdot a_-^{\nu_-} = a_2. \tag{27}$$

Jeżeli całkowitą liczbę jonów, powstających podczas dysocjacji 1 cząsteczki elektrolitu, tj. $(\nu_+ + \nu_-)$, oznaczymy przez ν, to *średnią aktywność* jonów elektrolitu $a_\pm$ definiujemy jako

$$a_\pm \equiv (a_+^{\nu_+}\cdot a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}, \tag{28}$$

a więc zgodnie z równaniem (27)

$$a_\pm = (a_2)^{\frac{1}{\nu}} \quad \text{albo} \quad a_2 = a_\pm^{\nu}. \tag{29}$$

Aktywność każdego jonu można zastąpić przez iloczyn jego współczynnika aktywności i stężenia; wtedy

$$a_+ = \gamma_+m_+ \quad \text{i} \quad a_- = \gamma_-m_-,$$

skąd

$$\gamma_+ = \frac{a_+}{m_+} \quad \text{i} \quad \gamma_- = \frac{a_-}{m_-}.$$

Średni współczynnik aktywności elektrolitu $\gamma_\pm$ definiowany w sposób następujący:

$$\gamma_\pm \equiv \left(\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-}\right)^{\frac{1}{\nu}}, \tag{30}$$

może być zatem przedstawiony w postaci

$$\gamma_\pm = \left(\frac{a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}}{m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-}}\right)^{\frac{1}{\nu}}. \tag{31}$$

Jeżeli przez m oznaczamy molarność elektrolitu, to $m_+ = m\nu_+$ i $m_- = m\nu_-$ a równanie (31) można napisać w postaci

$$\gamma_\pm = \frac{a_\pm}{m\left(\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}\right)^{\frac{1}{\nu}}}. \tag{32}$$

Średnią molarność elektrolitu $m_\pm$ określa się w podobny sposób

$$m_\pm \equiv \left(m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-}\right)^{\frac{1}{\nu}} = m\left(\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}\right)^{\frac{1}{\nu}},$$

a więc równanie (32) można napisać w postaci

$$\gamma_\pm = \frac{a_\pm}{m_\pm}. \tag{33}$$

Podobne zależności można, oczywiście, również wyprowadzić i dla innych współczynników aktywności.

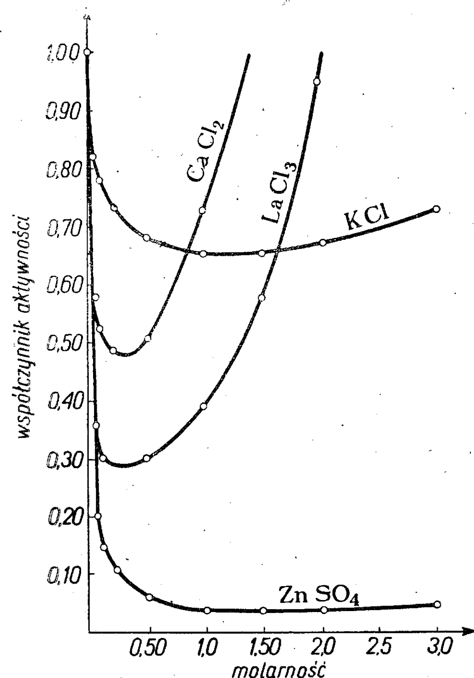
Wartości współczynników aktywności. Jak wynika z powyższego wykładu, aktywności i współczynniki aktywności są związane z potencjałami chemicznymi, czyli z potencjałem termodynamicznym. Istnieje szereg bezpośrednich i pośrednich metod pomiaru zmiany potencjału termodynamicznego, tak że można wyznaczać aktywności w odniesieniu do określonych stanów standardowych. Metody stosowane najczęściej w badaniach współczynników aktywności elektrolitów opierają się na pomiarach prężności pary, temperatury krzepnięcia, rozpuszczalności i siły elektromotorycznej [3]. Wyniki otrzymane rozmaitymi metodami wykazują dobrą wzajemną zgodność, a więc można je uważać za pewne. Wprawdzie podstawy, na których opierają się metody oznaczania współczynników aktywności, będą rozpatrzone dalej, jednak już w tym miejscu zamieścimy pewne wartości średnich współczynników aktywności szeregu elektrolitów

Tablica 34

Średnie współczynniki aktywności elektrolitów $\gamma_{\pm}$ w roztworach wodnych w temperaturze 25°C

Molarność	HCl	NaCl	KCl	HBr	NaOH	$CaCl_2$	$ZnCl_2$	H_2SO_4	$ZnSO_4$	$LaCl_3$	$In_2(SO_4)_3$
0,001	0,966	0,966	0,966	—	—	0,888	0,881	—	0,734	0,853	—
0,005	0,930	0,928	0,927	0,930	—	0,789	0,767	0,643	0,477	0,716	0,16
0,01	0,906	0,903	0,902	0,906	0,899	0,732	0,708	0,545	0,387	0,637	0,11
0,02	0,878	0,872	0,869	0,879	0,860	0,669	0,642	0,455	0,298	0,552	0,08
0,05	0,833	0,821	0,816	0,838	0,805	0,584	0,556	0,341	0,202	0,417	0,035
0,10	0,798	0,778	0,770	0,805	0,759	0,524	0,502	0,266	0,148	0,356	0,025
0,20	0,768	0,732	0,719	0,782	0,719	0,491	0,448	0,210	0,104	0,298	0,021
0,50	0,769	0,679	0,652	0,790	0,681	0,510	0,376	0,155	0,063	0,303	0,014
1,00	0,811	0,656	0,607	0,871	0,667	0,725	0,325	0,131	0,044	0,387	—
1,50	0,898	0,655	0,586	—	0,671	—	0,290	—	0,037	0,583	—
2,00	1,011	0,670	0,577	—	0,685	1,554	—	0,125	0,035	0,954	—
3,00	1,31	0,719	0,572	—	—	3,384	—	0,142	0,041	—	—

o różnych typach wartościowości w roztworach wodnych o różnych molarnościach w temperaturze 25°C (tablica 34). Niektóre z tych danych przedstawiono graficznie na rysunku 46. Jak widać, współczynniki aktywności mogą znacznie odbiegać od jedności. Ze wzrostem stężenia wartości współczynników początkowo maleją, jednak zazwyczaj przechodzą one przez minimum i następnie rosną. W przypadku wysokich stężeń współczynniki aktywności przewyższają często jedność, tak że średnia aktywność elektrolitu w rzeczywistości jest większa niż stężenie; odchylenia od stanu doskonałego mają kierunek przeciwny niż odchylenia obserwowane przy niskich stężeniach. Na podstawie tablicy 34 można stwierdzić również inne ważne fakty: po pierwsze, elektrolity o jednakowym typie wartościowości, np. chlorki sodowy, potasowy itd. lub chlorki wapniowy, cynkowy itd., mają prawie równe współczynniki aktywności w roztworach rozcieńczonych; po drugie, w roztworze o danym stężeniu odchyle-



46. Współczynniki aktywności elektrolitów o różnych typach wartościowości.

nie od stanu doskonałego jest tym większe, im większy jest iloczyn wartościowości jonów, z których składa się elektrolit.

Siła jonowa. Dla charakterystyki zależności współczynników aktywności od stężenia, szczególnie w obecności elektrolitów obcych, Lewis i Randall wprowadzili wielkość nazwaną *siłą jonową*, która jest miarą natężenia pola elektrycznego, spowodowanego obecnością jonów w roztworze [4]. Wielkość tę oznacza się symbolem μ i określa jako połowę sumy składników, będących iloczynami stężenia każdego rodzaju jonów w roztworze i kwadratu ich wartościowości, zatem

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{1} m_i z_i^2 . \tag{34}$$

Do obliczania siły jonowej należy korzystać z rzeczywistego stężenia jonowego; w przypadku słabego elektrolitu wielkość tę otrzymamy przez pomnożenie jego stężenia przez stopień dysocjacji.

Chociaż duże znaczenie, które przypisywano sile jonowej, wynikało początkowo z rozważań empirycznych, jednak obecnie wiadomo, że pojęcie to odgrywa istotną rolę w teorii elektrolitów. Jak widać z równania (12) na str. 105, wyrażenie, które zgodnie z teorią Debye'a—Hückela przedstawia wielkość odwrotną do grubości chmury jonowej, zawiera czynnik $\Sigma n_i z_i^2$, gdzie n_i oznacza liczbę jonów rodzaju i w jednostce objętości, proporcjonalną do stężenia. Wielkość ta jest, oczywiście, związana z siłą jonową roztworu, którą określono poprzednio. Wykażemy dalej, że wielkość ta odgrywa ważną rolę w teoretycznej interpretacji współczynników aktywności.

Lewis i Randall stwierdzili, że w roztworach rozcieńczonych współczynnik aktywności danego elektrolitu mocnego jest w przybliżeniu jednakowy we wszystkich roztworach o jednakowej sile jonowej. Wielkość siły jonowej danego roztworu jest uwarunkowana obecnością innych soli, jednak współczynnik aktywności badanego elektrolitu nie zależy od ich natury. Prawo to, które zostanie bardziej szczegółowo rozpatrzone dalej, stosuje się jedynie do roztworów o stosunkowo małej sile jonowej. Ze wzrostem stężenia zaczyna się pojawiać specyficzny wpływ elektrolitu obcego.

Teoria Debye'a — Hückela. Pierwszą udaną próbę wyjaśnienia odchyleń od doskonałego zachowania się elektrolitów zawdzięczamy Milnerowi (1912), jednak jego teoria była zbyt skomplikowana. Zgadza się ona w swej istocie z poglądami rozwiniętymi w bardziej pięknej formie przez Debye'a i Hückela. Podstawowe założenia ich teorii podano już na str. 103 w związku z teorią przewodnictwa elektrolitów. Obecnie rozpatrzymy zastosowanie teorii Debye'a—Hückela do zagadnienia współczynników aktywności [5].

Zgodnie z równaniem (16) z rozdziału III, potencjał ψ wywoływany przez jony rodzaju i wynosi

$$\psi = \frac{z_i \varepsilon}{Dr} - \frac{z_i \varepsilon \varkappa}{D}, \tag{35}$$

gdzie pierwszy składnik wyraża wartość potencjału w odległości r od jonu centralnego, gdy nie ma innych jonów, a drugi składnik — wartość potencjału spowodowanego przez chmurę jonową; $\varkappa$ zdefiniowano równaniem (12) w rozdziale III. Przypuśćmy, że wszystkie jony zostały wyładowane i że z nieskończoności doprowadza się do nich stopniowo niewielkie ilości naboju w ten sposób, że w każdej chwili wszystkie jony mają jednakową część λ swego ostatecznego naboju $z_i\varepsilon$. Jak widać z równania (35), w dowolnej chwili procesu ładowania potencjał ψ_λ wywołany przez jony rodzaju i wynosi

$$\psi_\lambda = \frac{\lambda z_i \varepsilon}{Dr} - \frac{\lambda z_i \varepsilon \varkappa_\lambda}{D}, \tag{36}$$

gdzie $\varkappa_\lambda$ przedstawia wartość $\varkappa$ w danej chwili. Z definicji $\varkappa$ wynika oczywiście, że ponieważ ładunek jonu wynosi wtedy $\lambda z_i \varepsilon$, to wartość $\varkappa$ jest równa ułamkowi λ wartości końcowej $\varkappa$. Zatem $\varkappa_\lambda$ w równaniu (36) można zastąpić przez $\lambda\varkappa$. Po tym podstawieniu równanie (36) przybiera następującą postać:

$$\psi_\lambda = \frac{z_i \varepsilon}{Dr}\lambda - \frac{z_i \varepsilon \varkappa}{D}\lambda^2. \tag{37}$$

Jeżeli wartość małej ilości naboju, doprowadzonego do każdego jonu rodzaju i wynosi $z_i\varepsilon\, d\lambda$, to zostaje przy tym wykonana praca $z_i\varepsilon d\lambda\psi_\lambda$; a zatem praca elektryczna (W_i) wykonana przy całkowitym naładowaniu (tj. od $\lambda = 0$ do $\lambda = 1$) jonu rodzaju i wynosi

$$W_i = \int\limits_{\lambda=0}^{\lambda=1} z_i \varepsilon \psi_\lambda\, d\lambda = \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{Dr}\int\limits_0^1 \lambda\, d\lambda - \frac{z_i^2 \varepsilon^2 \varkappa}{D}\int\limits_0^1 \lambda^2\, d\lambda = \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{2Dr} - \frac{z_i^2 \varepsilon^2 \varkappa}{3D}. \tag{38}$$

Jeżeli oznaczymy przez N_i całkowitą liczbę jonów rodzaju i*, to całkowitą pracę elektryczną W, wykonywaną podczas ładowania wszystkich jonów w roztworze, otrzymamy przez pomnożenie równania (38) przez N_i i zsumowanie dla wszystkich jonów

$$W = \sum_i \frac{N_i z_i^2 \varepsilon^2}{2Dr} - \sum_i \frac{N_i z_i^2 \varepsilon \varkappa}{3D}. \tag{39}$$

* Nie należy mylić N_i z n_i, tj. z liczbą tych jonów w jednostce objętości.

W rozcieńczeniu nieskończenie wielkim chmura jonowa nie istnieje, $\varkappa$ jest zatem równe zeru i drugi składnik w prawej części równania (39) znika. Ponieważ stała dielektryczna jest wtedy równa odpowiedniej wartości stałej dielektrycznej rozpuszczalnika, tj. D_0, praca elektryczna (W_0) naładowania jonów w roztworze o rozcieńczeniu nieskończenie wielkim wynosi

$$W_0 = \sum_i \frac{N_i z_i^2 \varepsilon^2}{2D_0 r}. \tag{40}$$

Jeżeli roztwór nie jest zbyt stężony, D jest w przybliżeniu równe D_0, a zatem różnica prac elektrycznych naładowania tych samych jonów w roztworze o określonym stężeniu i w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim wynosi

$$W - W_0 = -\sum_i \frac{N_i z_i^2 \varepsilon^2 \varkappa}{3D}. \tag{41}$$

Zmianę objętości, towarzyszącą ładowaniu pod stałym ciśnieniem, można pominąć, a zatem $(W - W_0)$ można utożsamić z różnicą potencjałów termodynamicznych danego roztworu jonów o określonym stężeniu i w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim.

Można uważać, że potencjał termodynamiczny (G) roztworu zawierającego jony składa się z dwóch części: jedna z nich odpowiada wartości potencjału termodynamicznego roztworu doskonałego o tym samym stężeniu co dany roztwór jonowy (G_0), druga odpowiada potencjałowi termodynamicznemu uwarunkowanemu wzajemnym elektrycznym oddziaływaniem jonów (G_{el}). A zatem

$$G = G_0 + G_{\mathrm{el}}, \tag{42}$$

gdzie G_{el} można przyrównać do wartości $(W - W_0)$, wyrażonej równaniem (41). Różniczkując względem N_i, tj. względem liczby jonów rodzaju i w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem, otrzymamy

$$\frac{\partial G}{\partial N_i} = \frac{\partial G_0}{\partial N_i} - \frac{\partial G_{\mathrm{el}}}{\partial N_i}$$

albo

$$\mu_i = \mu_{i(0)} + \mu_{i\,(\mathrm{el})}. \tag{43}$$

Zgodnie z określeniem potencjału chemicznego μ_i, który w danym przypadku odnosi się do jednego jonu, a nie do gramojonu

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln a_i = \mu_i^0 + kT \ln x_i + kT \ln f_i, \tag{44}$$

gdzie k oznacza stałą Boltzmanna, tj. stałą gazową dla jednej cząsteczki. Ponieważ G_0 dotyczy roztworu doskonałego, więc

$$\mu_{i(0)} = \mu_i^0 + kT \ln x_i. \tag{45}$$

W ten sposób z równań (43), (44) i (45) wynika, że

$$\mu_{i(\mathrm{el})} = \frac{\partial G_{\mathrm{el}}}{\partial N_i} = kT \ln f_i. \tag{46}$$

Po podstawieniu wartości G_{el} z równania (41) i zróżniczkowaniu względem N_i, biorąc pod uwagę, że $\varkappa$ zawiera w sobie $\sqrt{n_i}$, a zatem i $\sqrt{N_i}$, otrzymamy

$$kT \ln f_i = -\frac{z_i^2 \varepsilon^2 \varkappa}{2D},$$

stąd

$$\ln f_i = -\frac{z_i^2 \varepsilon^2 \varkappa}{2DkT} = -\frac{N z_i^2 \varepsilon^2 \varkappa}{2DRT}, \tag{47}$$

gdzie N oznacza liczbę Avogadra, a R, równe kN — stałą gazową dla jednego mola*.

Prawo graniczne Debye'a—Hückela. Wielkość $\varkappa$, podana na str. 105, jest równa

$$\varkappa = \left(\frac{4\pi \varepsilon^2}{DkT} \sum_i n_i z_i^2\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{48}$$

Jeżeli n_i zastąpić wyrazem $\frac{c_i N}{1000}$ (gdzie c_i oznacza stężenie jonowe w molach na litr), a k — wyrazem $\frac{R}{N}$, to równanie (48) przybierze następującą postać:

$$\varkappa = \left(\frac{4\pi N^2 \varepsilon^2}{1000DRT} \sum_i c_i z_i^2\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{49}$$

Jak widać, wyrażenie $\Sigma c_i z_i^2$ jest podwojoną siłą jonową, zdefiniowaną przez Lewisa i Randalla [równanie (34)]. Różnica między tymi wielkościami polega jedynie na tym, że do wyrażenia tego wchodzą stężenia molowe, a tam były stężenia molarne. W przypadku rozcieńczonych roztworów wodnych, a więc roztworów, dla których Lewis i Randall podali swoje prawo (patrz str. 171), obie wartości siły jonowej są prawie identyczne. Stwierdzono, że w przypadku bardzo dokładnego stosowania teorii

* Należy zauważyć, że po zróżniczkowaniu sumy w równaniu (41) otrzymuje się tylko jeden wyraz. Jest to spowodowane tym, że liczby wszystkich jonów z wyjątkiem jonów rodzaju i są stałe i dlatego wszystkie składniki z wyjątkiem składnika zawierającego n_i są równe zeru.

Debye'a—Hückela do wzoru wyrażającego $\varkappa$ należałoby wprowadzić molarności, niemniej jednak podczas korzystania z równań, wyprowadzonych przez Debye'a—Hückela, zazwyczaj stosuje się wartości siły jonowej, w której stężenie wyraża się w molach na litr, a mianowicie

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2; \tag{50}$$

a zatem równanie (49) można napisać w sposób następujący:

$$\varkappa = \left(\frac{8\pi N^2 \varepsilon^2}{1000DRT} \mu \right)^{\frac{1}{2}}. \tag{51}$$

Wprowadzając tę wartość $\varkappa$ do równania (47) i dzieląc jednocześnie prawą stronę równania przez 2,303 w celu przejścia od logarytmów naturalnych do dziesiętnych, otrzymamy

$$\lg f_i = -\frac{N^2 \varepsilon^3}{2{,}303 R^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{2\pi}{1000} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{z_i^2}{(DT)^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\mu} \cdot \tag{52}$$

Jeżeli zamiast stałych uniwersalnych N, ε, π i R do równania (52) wprowadzić ich wartości liczbowe, przybierze ono następującą postać:

$$\lg f_i = -1{,}823 \cdot 10^6 \frac{z_i^2}{(DT)^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\mu} \cdot \tag{53}$$

Dla danego rozpuszczalnika w danej temperaturze D i T mają określone wartości, które można wprowadzić do równania (53); wtedy

$$\lg f_i = -A z_i^2 \sqrt{\mu}, \tag{54}$$

gdzie A jest wielkością stałą dla danego rozpuszczalnika w określonej temperaturze.

Równanie to jest *prawem granicznym Debye'a — Hückela*, podającym zależność współczynnika aktywności danego jonu od siły jonowej ośrodka. Prawo to nosi nazwę granicznego ze względu na to, że wyprowadzając wartości potencjału, wywoływanego przez chmurę jonową w punkcie zajętym przez jon centralny, przyjęto założenia, które można uważać za prawdziwe jedynie wtedy, gdy układ zbliża się do rozcieńczenia nieskończenie wielkiego. Na podstawie równań (53) i (54) można wyciągnąć ogólny wniosek, że współczynnik aktywności danego rodzaju jonów powinien maleć ze wzrostem siły jonowej roztworu, przy czym spadek ten jest tym większy, im wyższa jest wartościowość jonów i im niższa — stała dielektryczna rozpuszczalnika.

Na str. 276 zostanie wykazane, że nie istnieją doświadczalne metody oznaczania współczynników aktywności poszczególnych rodzajów jonów, a zatem nie można sprawdzić równania Debye'a—Hückela w postaci wyżej podanej. Można jednak wyprowadzić wyrażenie na średni współczynnik aktywności, którego wartość oznacza się doświadczalnie. Średni współczynnik aktywności $f_\pm$ elektrolitu $M^+_{\nu_+} A^-_{\nu_-}$ jest określony wyrażeniem podobnym do równania (30) i po zlogarytmowaniu przybiera postać

$$\lg f_\pm = \frac{\nu_+ \lg f_+ + \nu_- \lg f_-}{\nu_+ + \nu_-}. \tag{55}$$

Wartości $\lg f_+$, które zgodnie z równaniem (54) są równe $-Az_+^2\sqrt{\mu}$ i $\lg f_-$ równe $-Az_-^2\sqrt{\mu}$, można podstawić do równania (55); biorąc pod uwagę, że $z_+\nu_+$ powinno być równe $z_-\nu_-$, otrzymamy

$$\lg f_\pm = -Az_+ z_- \sqrt{\mu}. \tag{56}$$

Równanie to wyraża graniczne prawo Debye'a—Hückela dla średniego współczynnika aktywności elektrolitu, składającego się z jonów o wartościowościach z_+ i z_-. W tablicy 35 podano wartości stałej A dla wody w kilku temperaturach.

Należy wziąć pod uwagę fakt, że współczynniki aktywności, określone metodą Debye'a—Hückela, są tak zwanymi racjonalnymi współczynnikami aktywności (str. 166). Aby otrzymany wynik wyrazić jako praktyczny współczynik aktywności, należy korzystać z równania (26). Jeżeli rozpuszczalnikiem jest woda, czyli $M_1 = 18$, otrzymamy zależność

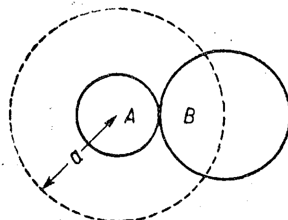
$$\lg \gamma = \lg f - \lg(1 + 0{,}018\nu m),$$

gdzie γ oznacza współczynnik aktywności molarnej, f — wartość współczynnika aktywności podaną w równaniu Debye'a—Hückela, ν — liczbę jonów powstających podczas dysocjacji 1 cząsteczki elektrolitu. Jednak, jak już podkreślano, w przypadku rozcieńczonych roztworów można zaniedbać różnicę między różnymi współczynnikami aktywności. Na przykładzie tych roztworów można najlepiej sprawdzić teorię Debye'a—Hückela.

Równanie Debye'a—Hückela dla bardziej stężonych roztworów. Wyprowadzając równanie (12) na str. 105 założono, że jony można traktować w przybliżeniu jako naboje punktowe. Założenie to nie prowadzi do poważnych błędów, pod warunkiem że promień chmury jonowej jest duży w porównaniu z promieniem jonu. Jak widać z tablicy 22 na str. 108, warunek ten jest spełniany w roztworach rozcieńczonych, natomiast gdy stężenie jest bliskie 0,1m, wielkość promienia chmury jonowej jest prawie tego samego rzędu co promienia jonu, tj. $2 \cdot 10^{-8}$ cm. W takich roztworach

zatem założenie o punktowych nabojach może prowadzić do znacznych błędów. Debye i Hückel [6] podali metodę wprowadzenia koniecznej poprawki. Wykazali oni, że jeśli przez a oznaczyć średnią odległość między środkami jonów, na którą jony, np. B, mogą się zbliżyć do jonu centralnego A, jak przedstawiono na rysunku 47, to następująca zależność wyraża potencjał spowodowany przez jony rodzaju i w odległości r:

$$\psi = \frac{z_i \varepsilon}{Dr} - \frac{z_i \varepsilon \varkappa}{D} \cdot \frac{1}{1 + \varkappa a}; \tag{57}$$



47. Średnia odległość zbliżenia jonów.

jak widać, wyrażenie to różni się od równania (35). Średnia odległość zbliżenia jonów a jest często nazywana „przeciętną efektywną średnicą" jonów, mimo że prawdopodobnie nie można dokładnie określić fizycznego sensu tej wielkości. Poprawka $(1 + \varkappa a)^{-1}$ dąży do jedności w roztworach rozcieńczonych, gdy $\varkappa$ jest małe.

Stosując metodę wprowadzania wzoru, podaną na str. 172, i korzystając z równania (57), zamiast (35), otrzymamy ostatecznie

$$\ln f_i = -\frac{N z_i^2 \varepsilon^2 \varkappa}{2DRT} \cdot \frac{1}{1 + \varkappa a}, \tag{58}$$

zamiast równania (47). Z równania (51) widać, że dla danego rozpuszczalnika w określonej temperaturze $\varkappa$ jest równe $B\sqrt{\mu}$, gdzie B jest stałą. Dlatego $(1 + \varkappa a)$ można zastąpić przez $(1 + aB\sqrt{\mu})$. Wartość tę można wprowadzić do równania (58). Otrzymamy wtedy

$$\ln f_i = -\frac{N z_i^2 \varepsilon^2 \varkappa}{2DRT} \cdot \frac{1}{1 + aB\sqrt{\mu}}; \tag{59}$$

wobec tego graniczne prawo Debye'a—Hückela, wyrażone równaniem (54), przybiera postać

$$\lg f_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + aB\sqrt{\mu}}, \tag{60}$$

gdzie A ma znaczenie to samo co i poprzednio. Średni współczynnik aktywności elektrolitu określa się w tym przypadku następującym równaniem:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{A z_+ z_- \sqrt{\mu}}{1 + aB\sqrt{\mu}}. \tag{61}$$

Stałe A i B zależą od natury rozpuszczalnika i temperatury. W tablicy 35 podano ich wartości dla wody oraz odpowiednie wartości stałej dielektrycznej.

Tablica 35

Stałe Debye'a—Hückela i wartości stałej dielektrycznej wody

Temperatura, °C	D	A	B
0	88,15	0,488	$0,325 \cdot 10^8$
15	82,23	0,500	$0,328 \cdot 10^8$
25	78;54	0,509	$0,330 \cdot 10^8$
30	76,76	0,514	$0,331 \cdot 10^8$
40	73,35	0,524	$0,333 \cdot 10^8$
50	70,10	0,535	$0,335 \cdot 10^8$

Jak widać z tablicy 35, w temperaturach pokojowych wartość B dla wody jako rozpuszczalnika wynosi w przybliżeniu $0,33 \cdot 10^8$. Przeciętna średnica jonów a wynosi dla większości elektrolitów 3 do $4 \cdot 10^{-8}$ cm (patrz tablica 36), a zatem aB różni się nieznacznie od jedności. Dlatego można jako zupełnie zadowalającą przyjąć uproszczoną formę równania (61)

$$\lg f_{\pm} = -\frac{Az_{+}z_{-}\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}. \tag{61a}$$

Równania Hückela i Brönsteda. Do równania Debye'a—Hückela wniesiono jeszcze jedną poprawkę, uwzględniającą polaryzację cząsteczek rozpuszczalnika pod działaniem jonu centralnego. Ponieważ cząsteczki te z reguły łatwiej ulegają polaryzacji niż jony, więc cząsteczki rozpuszczalnika usiłują zająć miejsce jonów znajdujących się w pobliżu danego jonu. Charakter dipolowy cząsteczek rozpuszczalnika ułatwia również orientację tych cząsteczek dokoła jonu centralnego. Założono, że wynik tego ustawienia jest równoważny wzrostowi stałej dielektrycznej w bezpośredniej bliskości jonu w stosunku do odpowiedniej wartości stałej w całej objętości rozpuszczalnika. Zakładając proporcjonalność tego wzrostu do stężenia jonów w roztworze, wyprowadzono, że dodatkowy wyraz $C'\mu$, w którym C' jest stałą empiryczną, powinien być dodany do prawej strony równań (60) i (61). Wskutek tej zmiany równanie (61) przybierze następującą postać:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{Az_{+}z_{-}\sqrt{\mu}}{1+aB\sqrt{\mu}} + C'\mu. \tag{62}$$

Równanie to nosi niekiedy nazwę *równania Hückela* [7].

Nie jest pewne, czy przesłanki teoretyczne, na podstawie których wprowadzono składnik $C'\mu$, są zupełnie słuszne, lecz wydaje się, że dane doświadczalne wymagają wprowadzenia takiego wyrazu. Zjawisko wysala-

nia, tj. spadek rozpuszczalności substancji obojętnych, występujący często w obecności soli, jest spowodowany nagromadzeniem się cząsteczek rozpuszczalnika dokoła jonów. W związku z tym stałą C' nazywa się *stałą wysalania.* Współczynnik aktywności nieelektrolitu wyznaczany na podstawie rozpuszczalności tej substancji w obecności elektrolitów wyraża się często w postaci $\lg f = C'\mu$. Zależność tę otrzymuje się z równania (62) w przypadku nieelektrolitu, tj. gdy z_+ i z_- są równe zeru, w roztworze soli o sile jonowej μ.

Jeżeli podzielimy licznik ułamka po prawej stronie równania (62) przez mianownik i odrzucimy w szeregu potęgowym wszystkie składniki stojące za wyrazem zawierającym μ, to otrzymamy

$$\lg f_\pm = -Az_+z_-\sqrt{\mu} + (aABz_+z_- + C')\,\mu = \\ = -Az_+z_-\sqrt{\mu} + C\mu\,, \qquad (63)$$

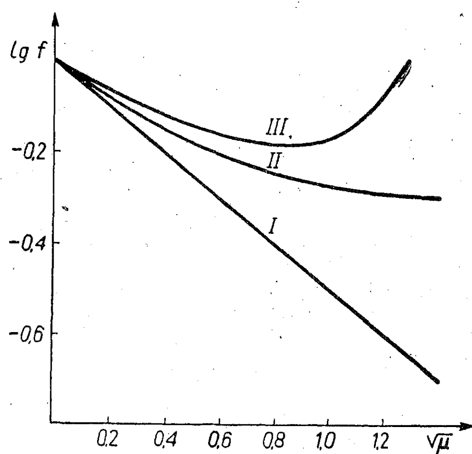
gdzie C oznacza stałą dla danego elektrolitu, która wynosi $(aABz_+z_- + C')$. Równanie to ma postać taką samą, jak empiryczna zależność, podana przez Brönsteda [8], a zatem w swej ogólnej postaci zgadza się z danymi doświadczalnymi. Równanie to nosi nazwę *równania Debye'a—Hückela—Brönsteda.* W roztworach rozcieńczonych, gdy μ jest małe, składnik $C\mu$ można odrzucić; równanie to przekształca się wtedy w prawo graniczne Debye'a—Hückela.

Jakościowe sprawdzenie równań Debye'a—Hückela. Zgodność z doświadczeniem równania (54) ujmuje empiryczny wniosek Lewisa i Randalla (str. 171), według którego współczynnik aktywności dowolnego elektrolitu jest taki sam we wszystkich roztworach o tej samej sile jonowej. Z wyjątkiem wartościowości jonów wchodzących w skład badanego elektrolitu, do równania (56) nie wchodzą żadne wielkości, określające specyficzne własności soli obecnych w roztworze. Interesujący jest fakt, że równanie empiryczne, podane przez Lewisa i Linharta [9] dla współczynników aktywności, oznaczonych przez autorów na podstawie badania temperatur krzepnięcia roztworów rozcieńczonych różnych elektrolitów, ma postać

$$\lg f = -\beta c^\alpha\,,$$

gdzie α, jak stwierdzono, wynosi dla wielu soli około 0,4 do 0,5, a β zależy od ich typu wartościowości. Poza tym, jak już podano, empiryczne równanie Brönsteda w przypadku bardziej stężonych roztworów jest zgodne z równaniem rozwiniętym (62). Jak wynika z granicznego prawa Debye'a—Hückela, w przypadku określonej siły jonowej współczynnik aktywności danego elektrolitu powinien się tym więcej różnić od jedności, im wyższe są wartościowości jonów elektrolitu. Wniosek ten zgadza się z rozpatrzonymi uprzednio danymi zawartymi w tablicy 34.

Na str. 169 podano, że chociaż współczynniki aktywności w roztworach rozcieńczonych z reguły maleją w miarę wzrostu stężenia, zgodnie z równaniem (58), to jednak w roztworach o większych stężeniach wartości tych współczynników często przechodzą przez minimum. Należałoby się zastanowić, w jakim stopniu da się — chociażby jakościowo — wytłumaczyć to zjawisko na podstawie teorii Debye'a—Hückela. Zgodnie z prawem granicznym zależność lg$f$ od $\sqrt{\mu}$ wyrażona graficznie powinna przedstawiać linię prostą o współczynniku kątowym $-Az_+z_-$. W roztworze wodnym jedno-jednowartościowego elektrolitu w temperaturze 25°C wielkość ta wynosi około $-0{,}51$, co ilustruje rysunek 48,I. Jeżeli wprowadzimy wyraz uwzględniający rozmiar jonów, zgodnie z równaniem (61), to zależność lg$f$ od $\sqrt{\mu}$ przybierze postać podaną na rysunku 48,II, przy czym w praktyce otrzymuje się często krzywe takiego typu.



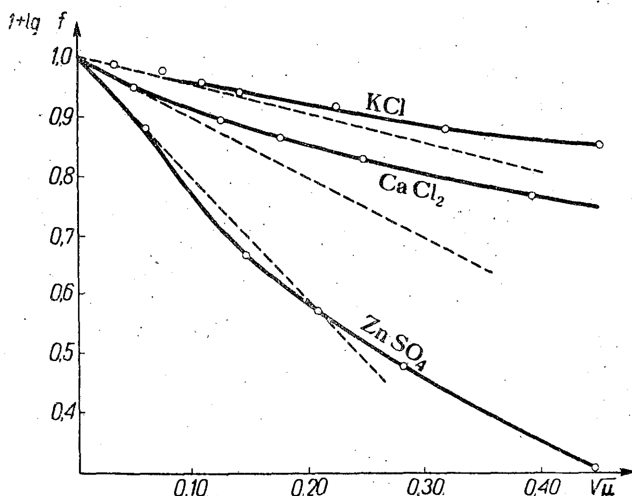
48. Postać uproszczona (*I*) i rozwinięta (*II* i *III*) równania Debye'a—Hückela.

Jeżeli jeszcze doda się wyraz zawierający stałą wysalania, zgodnie z równaniem (62), doprowadzi to do wzrostu współczynnika aktywności w przypadku znaczniejszych stężeń, przy czym wzrost ten będzie proporcjonalny do siły jonowej; odpowiednia krzywa zależności lg$f$ od $\sqrt{\mu}$ przybiera kształt podany na rysunku 48,III. Należy zauważyć, że krzywa ta odpowiada dokładnie zależność od stężenia współczynnika aktywności chlorku sodowego aż do stosunkowo wysokich stężeń.

Ilościowe sprawdzenie granicznego prawa Debye'a—Hückela. Chociaż zazwyczaj przyjmuje się, że równania Debye'a—Hückela są słuszne w przypadku roztworów elektrolitów mocnych, należy podkreślić, że zakres ich stosowalności nie jest bynajmniej ograniczony do tych elektrolitów. Można je stosować ogólnie, należy jedynie pamiętać, że przy obliczaniu siły jonowej należy używać r z e c z y w i s t e g o stężenia jonów. W przypadku niecałkowicie zdysocjowanych elektrolitów wymaga to znajomości stopnia dysocjacji, który nie zawsze może być oznaczony z wystarczającą dokładnością. Dlatego w celu sprawdzenia równań Debye'a—Hückela zazwyczaj korzysta się z danych otrzymanych dla mocnych elektrolitów, ponieważ można uważać je za całkowicie zdysocjowane. Niektóre odchylenia od równań Debye'a—Hückela, zauważone w przypadku pewnych

elektrolitów o wysokiej wartościowości, są przypuszczalnie spowodowane niecałkowitą dysocjacją, której nie uwzględniono w odpowiedni sposób.

Na rysunku 49 przedstawiono graficznie zależność lg$f$ od pierwiastka kwadratowego z siły jonowej dla roztworów wodnych szeregu typowych elektrolitów o różnych typach wartościowości w temperaturze 25°C, przy

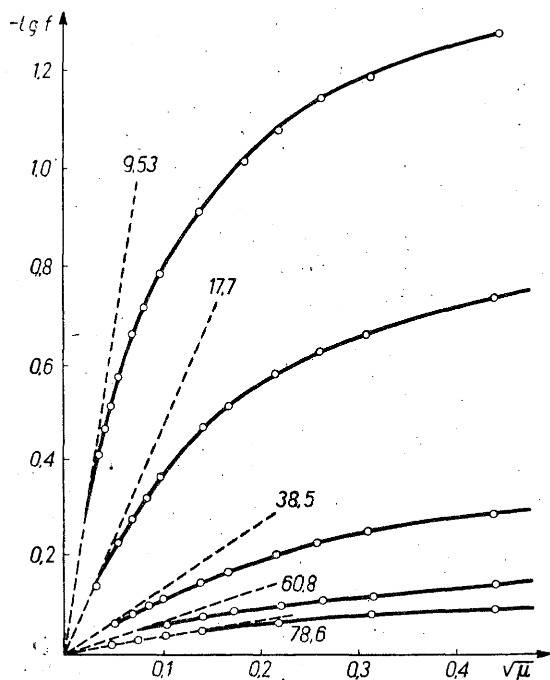


49. Sprawdzanie granicznego równania Debye'a—Hückela.

czym wartości doświadczalne współczynników aktywności otrzymano w drodze pomiarów prężności pary, temperatury krzepnięcia i siły elektromotorycznej. W tych przypadkach roztwory nie zawierały żadnych innych elektrolitów oprócz badanego elektrolitu. Ponieważ stała A w równaniu Debye'a—Hückela w przypadku wody w temperaturze 25°C wynosi 0,509 (patrz tablica 35), więc graniczne nachylenia krzywych wyrażających zależności $(1 + \lg f)$ od $\sqrt{\mu}$ wynoszą $-0{,}509\, z_+ z_-$. Otrzymane w ten sposób proste teoretyczne przedstawiono na rysunku 49 linią przerywaną. Jak widać z tego rysunku, w miarę zbliżania się do rozcieńczenia nieskończenie wielkiego dane doświadczalne dążą do wartości odpowiadających granicznemu prawu Debye'a—Hückela. Wpływ wartościowości na zależność współczynnika aktywności od stężenia wykazuje dobrą zgodność z teorią. W dalszym ciągu wykładu zostanie opisany (str. 212) jeszcze jeden sposób sprawdzenia roli współczynnika wartościowości w równaniu Debye'a—Hückela.

Jak widać z równań (52) i (53), w przypadku elektrolitów o jednakowym typie wartościowości graniczne nachylenie krzywej przedstawiającej zależność lg$f$ od $\sqrt{\mu}$ w stałej temperaturze powinno być odwrotnie proporcjonalne do $D^{\frac{3}{2}}$, gdzie D oznacza stałą dielektryczną ośrodka. Dla

sprawdzenia równań Debye'a—Hückela należy zatem oznaczyć współczynniki aktywności danego elektrolitu w szeregu rozpuszczalników o różnych stałych dielektrycznych. Z takich pomiarów uzyskano dane doświadczalne dla kwasu chlorowodorowego, rozpuszczonego w alkoholu metylowym i etylowym, w szeregu mieszanin dwuoksanu z wodą oraz w czystej wodzie w temperaturze 25°C. Niektóre z nich wyrażono graficznie na rysunku 50. Graniczne nachylenia z podaniem odpowiednich wartości stałej dielektrycznej przedstawiono liniami przerywanymi. Dane doświadczalne doskonale zgadzają się z przewidywaniem teorii w obszarze wartości stałej dielektrycznej od 10 do 78,6 [10].



50. Równanie graniczne Debye'a—Hückela dla różnych wartości stałej dielektrycznej.

Pozostaje jeszcze rozpatrzenie wpływu innej zmiennej, a mianowicie temperatury. Ponieważ dość trudno jest zmieniać temperaturę bez zmiany stałej dielektrycznej, dlatego rozpatruje się wpływ obu czynników jednocześnie. Z równań (52) i (53) widać, że graniczne nachylenie prostej, wyrażającej zależności lg f od $\sqrt{\mu}$, powinno być wprost proporcjonalne do $1/(DT)^{\frac{3}{2}}$, gdzie T oznacza temperaturę bezwzględną, w której mierzono współczynniki aktywności. Dane doświadczalne, otrzymane w szerokim zakresie zmiany warunków, np. dla ciekłego amoniaku w temperaturze −75°C i dla wody w temperaturze wrzenia, zgadzają się na ogół z teorią [11]. W przypadkach gdy stwierdzono odchylenia, można je prawdopodobnie wytłumaczyć niecałkowitą dysocjacją w ośrodkach o niskiej stałej dielektrycznej.

Współczynnik osmotyczny. Zamiast obliczania współczynników aktywności na podstawie pomiarów temperatury krzepnięcia i innych tzw. pomiarów osmotycznych można wykorzystać te dane bezpośrednio w celu sprawdzenia słuszności teorii Debye'a—Hückela. Jeżeli przez Θ oznaczyć

obniżenie temperatury krzepnięcia roztworu elektrolitu o molarności m, dysocjującego na ν jonów, a przez λ — molarne obniżenie temperatury krzepnięcia, tj. 1,858°C dla wody, to wielkość Φ zwaną *współczynnikiem osmotycznym* można określić w sposób następujący:

$$\Phi = \frac{\Theta}{\lambda \nu m}. \tag{64}$$

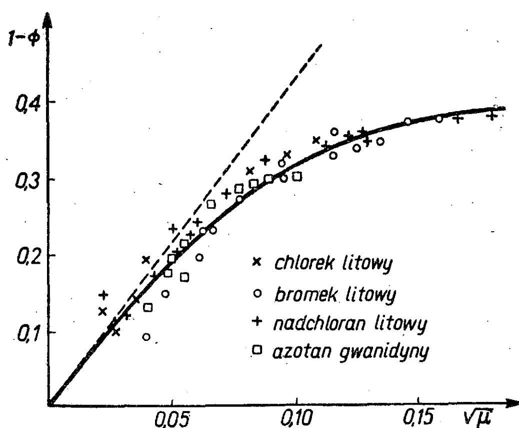
Współczynnik ten jest identyczny ze współczynnikiem van't Hoffa i (patrz str. 19) podzielonym przez ν. W drodze rozważań termodynamicznych można wykazać, że jeżeli wartość $-\lg f$ jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z siły jonowej, co niewątpliwie zachodzi dla roztworów rozcieńczonych, to

$$1 - \Phi = -\frac{1}{3} \lg f. \tag{65}$$

Podstawiając $\lg f$ z granicznego prawa Debye'a—Hückela otrzymamy

$$1 - \Phi = \frac{2{,}303}{3} A z_+ z_- \sqrt{\mu}, \tag{66}$$

gdzie A ma tę samą wartość co i poprzednio. Ponieważ Φ można określić bezpośrednio z pomiarów obniżenia temperatury krzepnięcia na podstawie równania (64), można więc sprawdzić teorię Debye'a—Hückela w postaci równania (66); nachylenie krzywej wyrażającej zależność $(1 - \Phi)$ od $\sqrt{\mu}$ powinno zbliżać się do wartości granicznej, równej 0,768 $A z_+ z_-$. Dla roztworów wodnych elektrolitów o różnych typach wartościowych dane doświadczalne są zgodne z przewidywanymi. Ponieważ są one w zasadzie podobne do wartości przedstawionych na rysunku 49, nie ma potrzeby zatrzymywać się nad tym dłużej. Ciekawe są jednak dane, otrzymane z pomiarów obniżenia temperatury krzepnięcia dla rozpuszczalników o niskiej stałej dielektrycznej, a mianowicie dla alkoholu cykloheksylowego o stałej dielektrycznej równej 15,0 i temperaturze krzepnięcia 23,6°C. Na rysunku 51 krzywą ciągłą przeprowadzono przez punkty od-



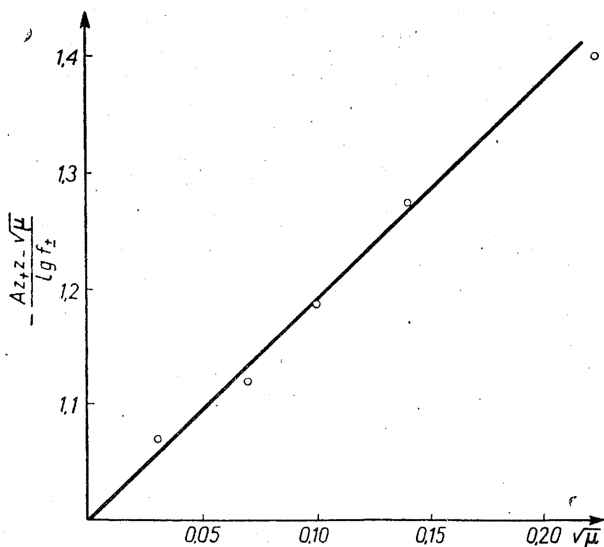
51. Sprawdzanie równania Debye'a—Hückela metodą oznaczania punktu krzepnięcia roztworów różnych soli w alkoholu cykloheksylowym.

powiadające danym doświadczalnym dla szeregu jedno-jednowartościowych elektrolitów [12]. Linia przerywana przedstawia nachylenie graniczne, odpowiadające równaniu (66).

Aktywności w niezbyt rozcieńczonych roztworach elektrolitów. Z porównania otrzymanych doświadczalnie krzywych przedstawionych na rysunku 49 i 50 z ogólną postacią krzywej II na rysunku 48 wynika, że równanie (61) może poprawnie wyrażać zależność współczynnika aktywności od stężenia w przypadku niezbyt stężonych roztworów elektrolitów. Po pewnym przegrupowaniu wyrazów równanie to można napisać w sposób następujący:

$$-\frac{Az_+z_-\sqrt{\mu}}{\lg f_\pm} = 1 + aB\sqrt{\mu}. \tag{67}$$

Interpretując graficznie lewą stronę równania (67) jako funkcję $\sqrt{\mu}$ otrzymuje się linię prostą o nachyleniu aB. Ponieważ wartość B jest znana (por. tablica 35), więc można obliczyć przeciętną średnicę jonu, która odpo-



52. Wyznaczanie przeciętnej średnicy jonów.

wiada danym doświadczalnym. Na rysunku 52 przedstawiono wyniki, otrzymane dla roztworów wodnych chlorowodoru w temperaturze 25°C. Jak widać, punkty leżą prawie dokładnie na linii prostej, a więc spełniają równanie o postaci (61) i (67). Nachylenie tej prostej wynosi około 1,75, a ponieważ $B = 0{,}33 \cdot 10^8$, więc dla kwasu solnego $a = 5{,}3 \cdot 10^{-8}$. W szeregu przypadków stwierdzono, że korzystając z takich wartości a, które wydają się słuszne, można otrzymać dla szeregu elektrolitów ilościową

zgodność doświadczalnej zależności współczynnika aktywności od siły jonowej z teoretyczną aż do wartości siły jonowej równych około 0,1. W tablicy 36 przytoczono niektóre średnie wartości a, zaczerpnięte z literatury. Należy jednakże zauważyć, że nie zawsze otrzymuje się tak dobre wyniki. Tak więc np. według danych doświadczalnych dla $AgNO_3$ a powinno by być równe $2,3 \cdot 10^{-8}$ cm, a dla KNO_3 powinno by wynosić $0,43 \cdot 10^{-8}$ cm; obie wartości są mniejsze od oczekiwanych. Mimo to ciekawy jest fakt, że wartości te przynajmniej mają rząd wielkości promienia jonu, tj. są równe w przybliżeniu 10^{-8} cm. W pewnych przypadkach, szczególnie dla soli o wysokiej wartościowości, należy używać zmiennych lub nawet ujemnych wartości a. Może to być spowodowane albo niecałkowitą dysocjacją, albo uproszczeniami dokonanymi podczas wyprowadzania teorii Debye'a—Hückela.

Tablica 36

Przeciętne efektywne średnice jonów

Elektrolit	a, cm	Elektrolit	a, cm
HCl	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$CaCl_2$	$5,2 \cdot 10^{-8}$
NaCl	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$MgSO_4$	$3,4 \cdot 10^{-8}$
KCl	$4,1 \cdot 10^{-8}$	K_2SO_4	$3,0 \cdot 10^{-8}$
$CsNO_3$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$La_2(SO_4)_3$	$3,0 \cdot 10^{-8}$

Aktywności w roztworach stężonych. W przypadku stosunkowo stężonych roztworów należy używać pełnego równania Hückela (62). Przez odpowiedni dobór wartości dwóch parametrów a i C' można w sposób prawidłowy przedstawić zależność współczynnika aktywności od stężenia dla szeregu elektrolitów o molarnościach od 0,001 do 1, a czasami i wyższej — do 3. Wartości C' dla roztworów wodnych są zawarte w przybliżeniu między 0,05 a 0,15. W przypadku znacznie większych stężeń należy brać pod uwagę różnicę między racjonalnym i stechiometrycznym współczynnikiem aktywności. Doświadczalnie oznacza się stechiometryczny współczynnik aktywności, który można przedstawić rozwijając równanie (62). Wtedy (por. str. 166)

$$\lg \gamma = -\frac{Az_+ z_- \sqrt{\mu}}{1 + aB\sqrt{\mu}} + C'\mu - \lg(1 + 0,001\nu m M_1), \tag{68}$$

gdzie ν oznacza liczbę jonów powstających podczas dysocjacji cząsteczki elektrolitu, m — molarność roztworu, M_1 — ciężar cząsteczkowy rozpuszczalnika. Równanie to stosuje się do ekstrapolacji wartości współczynni-

ków aktywności, oznaczonych dokładnie przy stosunkowo wysokich stężeniach, do dużych rozcieńczeń. Nie jest jednak pewne, czy metoda ta jest zupełnie poprawna, gdyż wartość a, otrzymana z pomiarów aktywności w wysokich stężeniach, różni się często od odpowiedniej wartości mierzonej dla tego samego elektrolitu w roztworach rozcieńczonych.

Dalsze rozwinięcie teorii Debye'a—Hückela. W obliczaniu gęstości naboju elektrycznego w pobliżu danego jonu (patrz str. 104) przyjęto, że $\frac{z_i \varepsilon \psi}{kT}$ można pominąć jako bardzo małe w porównaniu z jednością i wobec tego rozwijając funkcję wykładniczą na szereg można było pominąć wszystkie składniki z wyjątkiem pierwszego. To odrzucenie dalszych składników jest według M ü l l e r a (1927) dopuszczalne w przypadku, jeżeli

$$a > \frac{\varepsilon^2 z^2}{4DkT},$$

tj. jeżeli przeciętna średnica jonu a jest większa niż około $1{,}4 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{z^2}{D}$ w temperaturze 25°C. Wynika stąd, że dla roztworów wodnych dalsze składniki szeregu są bardzo małe, jeżeli $\frac{a}{z^2}$ jest większe niż $1{,}6 \cdot 10^{-8}$; aby więc przybliżenie Debye'a—Hückela było słuszne dla jedno-jednowartościowej soli, a powinno być większe niż $1{,}6 \cdot 10^{-8}$ cm, natomiast dla dwu-dwuwartościowego elektrolitu a powinno być większe niż $6{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm. Ponieważ średnice jonów rzadko osiągają tak duże rozmiary, jak ostatni z podanych, więc należy oczekiwać, że dla soli o wysokiej wartościowości wystąpią odchylenia od teorii Debye'a—Hückela w jej prostej postaci. Ponieważ graniczne wartości a są tym większe, im mniejsza jest stała dielektryczna ośrodka D, więc w miarę zmniejszania się D odchylenia będą bardziej wyraźne i dadzą się wykryć u elektrolitów o niższym typie wartościowości w ośrodkach o niskiej stałej dielektrycznej.

Wartość potencjału ψ jest w przybliżeniu określona równaniem (15) na str. 106, a zatem założenie Debye'a—Hückela, że $\frac{z_i \varepsilon \psi}{kT}$ jest małe w porównaniu z jednością, jest równoważne ze stwierdzeniem, że

$$\frac{z_i^2 \varepsilon^2}{D} \cdot \frac{e^{-\varkappa r}}{r} \ll kT,$$

przy czym możliwość spełnienia tej nierówności jest tym mniejsza, im wyższa jest wartościowość jonu, im mniejszy jest jego promień oraz im mniejsza stała dielektryczna ośrodka. Dla uniknięcia przybliżenia związanego z odrzuceniem dalszych składników szeregu wykładniczego G r o n-

wall, La Mer i Sandved [13] posługiwali się pełnym rozwinięciem szeregu wyrażającego gęstość naboju elektrycznego i, stosując równanie Poissona, otrzymali równanie różniczkowe, którego rozwiązaniem był szereg potęgowy. Wynik w przypadku elektrolitu o symetrycznym typie wartościowości, tj. o jednakowych wartościowościach obu jonów, wyraża się następującą zależnością, którą można porównać z równaniem (58):

$$\ln f = -\frac{Nz^2\varepsilon^2\varkappa}{2DRT}\cdot\frac{1}{(1+\varkappa a)} +$$

$$+\sum_{m=1}^{\infty}\left(\frac{Nz^2\varepsilon^2}{DRTa}\right)^{2m+1}\left[\frac{1}{2}X_{2m+1}(\varkappa a) - 2mY_{2m+1}(\varkappa a)\right], \qquad (69)$$

gdzie $X(\varkappa a)$ i $Y(\varkappa a)$ są skomplikowanymi, lecz znanymi funkcjami $\varkappa a$. Sumowanie w równaniu (69) należy prowadzić dla wszystkich całkowitych wartości m od 1 do nieskończoności, jednakże dowiedziono, że składniki szeregu szybko maleją i na ogół wystarczy uwzględnić jedynie dwa wyrazy.

Stosując w praktyce równanie (69) wybiera się taką dowolną wartość a, aby obliczone współczynniki aktywności miały takie same wartości, jak i oznaczone bezpośrednio doświadczalnie. Wyboru poprawnej wartości a dokonuje się metodą prób, aż wartość wybrana będzie odpowiednia w szerokim zakresie stężeń. Metoda Gronwalla, La Mera i Sandveda góruje niewątpliwie nad prostą postacią teorii Debye'a—Hückela, ponieważ na podstawie tej metody często otrzymuje się poprawniejsze wartości przeciętnej średnicy jonów [14]. Słuszność równania (69) sprawdzono w szeregu prac mających na celu oznaczenie współczynników aktywności, przy czym otrzymano zadowalające wyniki; równanie to znalazłoby przypuszczalnie szerokie zastosowanie, gdyby obliczenia nie były tu tak żmudne.

Należy wziąć pod uwagę, że równanie (69) wyprowadzono dla elektrolitów o symetrycznym typie wartościowości. Dla elektrolitów o niesymetrycznym typie wartościowości odpowiednie równanie jest jeszcze bardziej skomplikowane.

Asocjacja jonów. Bjerrum [15] podał metodę obliczeń opartą na założeniu asocjacji jonów i powstawaniu par jonowych (por. str. 121). Na podstawie tej metody można uniknąć trudności, związanych z całkowaniem równania Poissona w przypadkach, gdy nie można założyć, że $\frac{z_i\varepsilon\psi}{kT} \ll 1$. Należy zauważyć, że gdy znane jest rozwiązanie równania różniczkowego, które otrzymuje się przy użyciu pełnego wzoru wyrażającego gęstość naboju elektrycznego (np. rozwiązanie dane przez Gronwalla, La Mera

i Sandveda), to metoda Bjerruma jest niepotrzebna. Niemniej jednak wyniki otrzymane przez Bjerruma są bardzo ciekawe, szczególnie w przypadku rozpuszczalników o niskiej stałej dielektrycznej.

Zgodnie z prawem podziału Boltzmanna liczba dn_i jonów rodzaju i w objętości ograniczonej dwoma kulistymi powierzchniami o promieniach r i $r + dr$, otaczającymi dany jon, wynosi

$$dn_i = n_i 4\pi r^2 e^{-\frac{W}{kT}} dr, \tag{70}$$

gdzie n_i oznacza liczbę jonów rodzaju i w jednostce objętości, a W — pracę, którą należy wykonać w celu odsunięcia jednego z tych jonów od jonu centralnego, k — stałą Boltzmanna, T — temperaturę bezwzględną. Załóżmy, że jon centralny ma nabój dodatni $z_+ \varepsilon$, a nabój jonu rodzaju i ma znak przeciwny i wynosi $z_- \varepsilon$. Jeżeli założyć, że prawo Coulomba stosuje się i dla małych odległości międzyjonowych, a jony traktować jako naboje punktowe, oddzielone od siebie ośrodkiem o stałej dielektrycznej D, która jest równa stałej dielektrycznej rozpuszczalnika, to praca potrzebna do odsunięcia tych jonów od siebie (z odległości r do nieskończoności), tj. wielkość W, wynosi

$$W = \frac{z_+ z_- \varepsilon^2}{Dr}. \tag{71}$$

W rozumowaniu tym nie uwzględnia się działania innych jonów poza tymi dwoma. Podstawiając wartość W do równania (70) otrzymamy

$$dn_i = n_i 4\pi r^2 e^{-\frac{z_+ z_- \varepsilon^2}{DrkT}} dr. \tag{72}$$

Ułamek $\frac{dn_i}{dr}$ jest miarą prawdopodobieństwa $P(r)$ znalezienia jonu o przeciwnym znaku w odległości r od jonu centralnego. Wobec tego

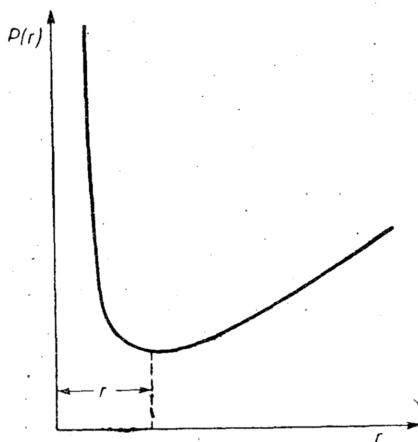
$$P(r) = n_i 4\pi r^2 e^{-\frac{z_+ z_- \varepsilon^2}{DrkT}}. \tag{73}$$

Jeżeli wykreśli się prawą stronę równania (73), dla różnych wartości r, jako funkcję r, otrzyma się krzywą typu przedstawionego na rysunku 53, przy czym jej kształt zależy od wartościowości z_+ i z_- jonów o przeciwnych znakach naboju oraz od stałej dielektrycznej ośrodka. Jak widać, prawdopodobieństwo znalezienia obu jonów razem jest bardzo duże w przypadku małych wzajemnych odległości, jednak ze wzrostem odległości spada ono szybko, przechodzi przez minimum, a następnie powoli wzrasta w miarę wzrostu odległości między jonami. Odległość między obu jonami r_{min}, w przypadku której prawdopodobieństwo największego zbli-

żenia jonów o przeciwnym naboju elektrycznym ma wartość minimalną, daje się określić po zróżniczkowaniu równania (73) względem r i przyrównania wyniku do zera; otrzymamy stąd

$$r_{\min} = \frac{z_+ z_- \varepsilon^2}{2DkT}. \tag{74}$$

Bjerrum założył, że wszystkie jony znajdujące się wewnątrz kuli o promieniu $r_{\min}$ należy uważać za zasocjowane w pary jonowe, a jony znajdujące się na zewnątrz tej kuli można uważać za swobodne. Im większa jest wartość $r_{\min}$, tym większa jest przestrzeń dokoła danego jonu, w której można znaleźć jony o przeciwnym znaku naboju elektrycznego, a więc tym większe prawdopodobieństwo obecności par jonowych. Zatem, jak wynika z równania (74), asocjacja jonów zachodzi tym łatwiej, im wyższe są ich wartościowości z_+ i z_- i im niższą wartość ma stała dielektryczna ośrodka. Wniosek ten zgadza się na ogół z danymi doświadczalnymi dotyczącymi odchyleń od teorii Debye'a—Hückela, opartej na założeniu całkowitej dysocjacji. Należy zwrócić uwagę na fakt, którego dokładny sens nie jest zupełnie jasny: wielkość $r_{\min}$, określona równaniem (74), jest około dwa razy większa od wielkości, którą powinna przekraczać przeciętna średnica jonu a, aby można było pominąć dalsze składniki rozwinięcia na szereg w teorii Debye'a—Hückela (patrz str. 186).



53. Rozmieszczenie jonów o znaku przeciwnym dookoła jonu centralnego.

Stopień asocjacji. Całkując równanie (72) od $r = a$, gdzie a oznacza przeciętną efektywną średnicę jonów lub odległość ich największego zbliżenia, do $r = r_{\min}$, powinniśmy otrzymać mniejszą od jedności liczbę jonów o przeciwnym naboju, które można uważać za zasocjowane z danym jonem. Innymi słowy, otrzymana wielkość jest równa *stopniowi asocjacji* (Θ) mocnego elektrolitu w procesie tworzenia się par jonowych. A więc

$$\Theta = n_i 4\pi \int_a^{r_{\min}} r^2 e^{-\frac{z_+ z_- \varepsilon^2}{DrkT}} dr. \tag{75}$$

Podstawiając $\frac{Nc}{1000}$ na miejsce n_i, gdzie c oznacza stężenie w molach na litr, otrzymuje się, jeżeli oba jony są jednowartościowe,

$$\Theta = \frac{4\pi Nc}{1000}\left(\frac{\varepsilon^2}{DkT}\right)^3 Q(b), \tag{76}$$

gdzie

$$Q(b) \equiv \int_2^b e^y y^{-4}\, dy; \quad y \equiv \frac{\varepsilon^2}{DrkT} \quad \text{i} \quad b \equiv \frac{\varepsilon^2}{DakT}.$$

Wartości zdefiniowanej w ten sposób funkcji $Q(b)$ ułożono w postaci tabeli dla różnych wartości b w zakresie od 1 do 80. Na tej podstawie można było określić za pomocą równania (76) stopień asocjacji jedno-jednowartościowych elektrolitów, składających się z jonów o dowolnych średnicach a o stężeniu c w ośrodku o stałej dielektrycznej D. Jak widać z równania (76), Θ rośnie w miarę wzrostu b, a więc w miarę spadku przeciętnej średnicy jonu a i stałej dielektrycznej rozpuszczalnika. Bjerrum obliczył stopień asocjacji dla roztworów wodnych elektrolitu jedno-jednowartościowego o różnych stężeniach, przyjmując cztery wartości średnic jonów w temperaturze 18°C. Otrzymane przez niego wyniki ilustruje tablica 37. Z danych tych widać, że stopień asocjacji znacznie wzrasta podczas zmniejszania się średnicy jonów i wzrostu stężenia. W roztworach o niskiej stałej dielektrycznej stopień asocjacji jest znacznie wyższy, co wynika z obecności czynnika $\frac{1}{D^3}$ w równaniu (76).

Tablica 37

Stopień asocjacji (Θ) w roztworach wodnych jedno-jednowartościowego elektrolitu w temperaturze 18°C

a, Å	Stężenie. n						
	0,001	0,005	0.01	0,05	0,1	0,5	1,0
2,82	0	0,002	0,005	0,017	0,029	0,090	0,138
2,35	0,001	0,004	0,008	0,028	0,048	0,140	0,206
1,76	0,001	0,007	0,012	0,046	0,072	0,204	0,286

Stała asocjacji. Przypuśćmy, że sól MA jest całkowicie zjonizowana w roztworze i że pewna część jonów jest zasocjowana w pary jonowe. Można założyć, że istnieje równowaga między swobodnymi jonami M^+

i A^- oraz parami jonowymi. Stosując do tej równowagi prawo działania mas [por. równanie (20)] otrzymamy

$$K = \frac{\text{aktywność } M^+ \cdot \text{aktywność } A^-}{\text{aktywność par jonowych}},$$

gdzie K oznacza stałą dysocjacji par jonowych (por. str. 196). Jeżeli stężenie soli MA wynosi c, to stężenie jonów zasocjowanych wynosi Θc, a stężenie każdego rodzaju swobodnych jonów wynosi $(1 - \Theta)c$. Jeżeli f_1 oznacza średni współczynnik aktywności jonów, a f_2 — współczynnik aktywności par jonowych, to

$$K = \frac{(1-\Theta)c \cdot (1-\Theta)c}{\Theta c} \cdot \frac{f_1^2}{f_2} = \frac{(1-\Theta)^2 c}{\Theta} \cdot \frac{f_1^2}{f_2}. \tag{77}$$

W roztworach o dużym rozcieńczeniu, tj. dla małych wartości c, współczynniki aktywności są prawie równe jedności, a wartość Θ można pominąć w porównaniu z jednością (patrz tabl. 37). Na skutek tego równania (77) przybiera postać

$$K = \frac{c}{\Theta},$$

skąd

$$K^{-1} = \frac{\Theta}{c}, \tag{78}$$

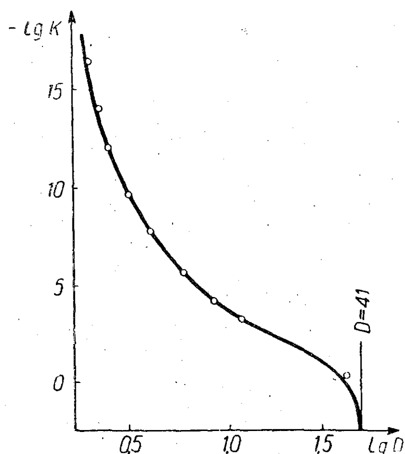
gdzie K^{-1}, tj. wielkość odwrotna do stałej dysocjacji, nosi nazwę *stałej asocjacji* elektrolitu całkowicie zjonizowanego. Jeżeli wartość Θ z równania (76) podstawimy do (78), to otrzymamy

$$K^{-1} = \frac{4\pi N}{1000}\left(\frac{\varepsilon^2}{DkT}\right)^3 Q(b); \tag{79}$$

stałą dysocjacji K można więc obliczyć dla dowolnie przyjętej wartości odległości największego zbliżenia jonów w ośrodku o znanej stałej dielektrycznej.

Pomiary Fuossa i Krausa [16] pozwoliły na sprawdzenie równania (79), opartego na teorii asocjacji jonów; pomiary te dotyczyły przewodnictwa azotanu czteroizoamyloamonowego w szeregu mieszanin dwuoksanu z wodą, przy czym stała dielektryczna tych mieszanin zmieniała się w granicach od 2,2 do 78,6 (por. rys. 21) w temperaturze 25°C. Z danych tych dla roztworów rozcieńczonych obliczono wartości stałej dysocjacji za pomocą metody opisanej na str. 191. Wartości $-\lg K$, jako

funkcję $\lg D$ ośrodka, ilustruje rys. 54. Punkty odpowiadają wartościom doświadczalnym, a krzywa — równaniu (79), do którego podstawiono $a = 6{,}4$ Å. Dane doświadczalne bardzo dobrze zgadzają się z wymaganiami teorii. Jak wynika z wykresu, w miarę wzrostu stałej dielektrycznej krzywa przegina się ostro ku dołowi i przecina oś $\lg D$, gdy wartość stałej dielektrycznej wynosi około 41. Wynika stąd, że jeżeli stała dielektryczna rozpuszczalnika jest większa niż 41*, to dla jonów o przeciętnej efektywnej średnicy równej 6,4 Å stała dysocjacji elektrolitu jest bardzo duża, a zatem stopień asocjacji jest nieznaczny. W przypadku jonów o mniejszych rozmiarach lub o wyższej wartościowości stała dielektryczna powinna mieć większą wartość, aby całkowicie zjonizowany elektrolit mógł być również całkowicie zdysocjowany.



54. Stała asocjacji a stała dielektryczna.

Tryplety jonowe. Koncepcję par jonowych rozszerzono tak, aby objęła ona możliwość obecności w roztworze grup składających się z trzech jonów, a mianowicie + − + lub − + −, tj. *trypletów jonowych*, w których jony utrzymywane są siłami elektrostatycznymi [17]. Takie tryplety powinny powstawać najłatwiej w roztworach o niskiej stałej dielektrycznej, ponieważ siły przyciągania elektrostatycznego są największe w takich ośrodkach. Między jonami M^+ i A^- oraz parami jonowymi będzie istniała równowaga. W tym przypadku liczba powstających par jonowych będzie znaczna i Θ będzie bliskie jedności. Jeżeli zamiast $1 - \Theta$ wstawić α, to jest część elektrolitu występującą w postaci swobodnych jonów, i jeżeli przyjąć, że zarówno Θ, jak i współczynnik aktywności są w przybliżeniu równe jedności, to równanie (77) można napisać w postaci

$$k \approx \alpha^2 c, \tag{80}$$

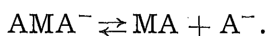
gdzie k oznacza przybliżoną wartość stałej dysocjacji, a c — całkowite stężenie elektrolitu. Jeżeli oprócz par jonowych w roztworze znajdują się

* Według prostego obliczenia (str. 190) warunkiem istnienia tylko nieznacznej asocjacji jedno-jednowartościowego elektrolitu o przeciętnej wartości średnicy $6{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm jest rozpuszczenie go w rozpuszczalniku o stałej dielektrycznej, równej $2{,}79 \cdot 10^{-6} : 6{,}4 \cdot 10^{-8} = 42$.

również tryplety jonowe, a mianowicie MAM^+ i AMA^-, to istnieją następujące równowagi:



$$MAM^+ \rightleftarrows MA + M^+,$$



$$AMA^- \rightleftarrows MA + A^-.$$

Jeżeli MAM^+ i AMA^- powstają tylko pod działaniem sił elektrycznych, to prawdopodobieństwo powstawania obu tych jonów jest jednakowe, a zatem można uważać, że stała równowagi k_3 obu reakcji jest jednakowa. Pomijając zatem wartości współczynników aktywności otrzymamy

$$k_3 = \frac{c_{MA} \cdot c_{M^+}}{c_{MAM^+}} = \frac{c_{MA} \cdot c_{A^-}}{c_{AMA^-}}, \tag{81}$$

skąd

$$\frac{c_{M^+}}{c_{MAM^+}} = \frac{c_{A^-}}{c_{AMA^-}}. \tag{82}$$

Stosunek stężeń powstających trypletów jonowych powinien więc być równy stosunkowi stężeń zwykłych jonów obecnych w roztworze. Jeżeli przez α_3 oznaczymy część elektrolitu istniejącą w postaci jednego z trypletów jonowych, np. w postaci MAM^+, to c_{MAM^+} wynosi $\alpha_3 c$. Ponieważ liczba tych jonów jest nieznaczna, można uważać, że c_{MA} jest w przybliżeniu równe całkowitemu stężeniu c*, a c_{M^+} przyjąć za równe αc. Podstawiając te wartości do równania (81) otrzymamy

$$k_3 = \frac{\alpha c}{\alpha_3}, \tag{83}$$

a ponieważ zgodnie z równaniem (80) $k = \alpha^2 c$, czyli $\alpha = \sqrt{\frac{k}{c}}$, więc

$$\alpha_3 = \frac{\sqrt{kc}}{k_3}. \tag{84}$$

Pary jonowe co prawda nie mogą przewodzić prądu, ponieważ są elektroobojętne, natomiast tryplety jonowe mogą brać udział w przewodnictwie roztworu. Jeżeli Λ_0 jest równe sumie przewodnictw równoważnikowych zwykłych jonów w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, a λ_0 jest sumą odpowiednich wartości dla dwu rodzajów trypletów jonowych, to ze względu na to, że dodatnie i ujemne tryplety jonowe powstają w ta-

* Dotyczy to roztworów o niskich stałych dielektrycznych, w których dysocjacja par jonowych jest nieznaczna (przyp. red. wydania rosyjskiego).

kim samym stosunku ilościowym, jak i jony zwykłe, obserwowane przewodnictwo równoważnikowe wynosi

$$\Lambda = \alpha\Lambda_0 + \alpha_3\lambda_0,$$

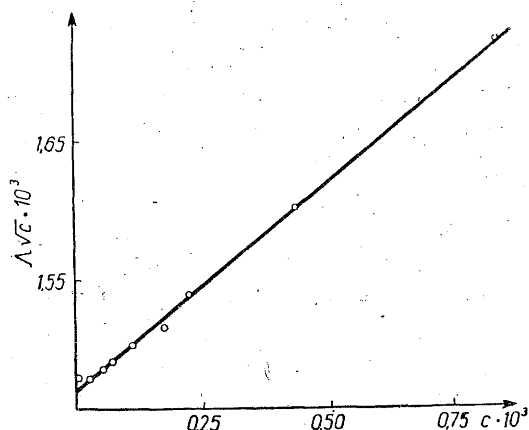
przy czym nie bierze się tu pod uwagę wpływu wzajemnego oddziaływania jonów. Po podstawieniu $\sqrt{\frac{k}{c}}$ zamiast α i $\frac{\sqrt{kc}}{k_3}$ zamiast α_3 otrzymamy

$$\Lambda = \Lambda_0\sqrt{\frac{k}{c}} + \lambda_0\frac{\sqrt{kc}}{k_3}, \tag{85}$$

skąd

$$\Lambda\sqrt{c} = \Lambda_0\sqrt{k} + \frac{\lambda_0\sqrt{k}}{k_3}c. \tag{86}$$

Przedstawiając graficznie $\Lambda\sqrt{c}$ jako funkcję c dla rozpuszczalników o niskiej stałej dielektrycznej, w których tryplety jonowe mogą powstawać w znacznych ilościach, otrzymujemy linię prostą. Doświadczenie potwierdza ten wniosek, co wykazuje rysunek 55, na którym punkty przedstawiają wartości doświadczalne dla roztworu pikrynianu czterobutyloamonowego w anizolu. Odchylenia od prostoliniowej zależności dają się zauważyć dopiero przy wysokich stężeniach.



55. Sprawdzenie teorii trypletów jonowych.

Tryplety jonowe i minima przewodnictwa. Ponieważ równanie (85) ma postać ogólną

$$\Lambda = \frac{A}{\sqrt{c}} + B\sqrt{c}, \tag{87}$$

gdzie A i B oznaczają stałe, więc w miarę wzrostu stężenia pierwszy składnik prawej części równania maleje, a drugi rośnie; przewodnictwo równoważnikowe może zatem przechodzić przez minimum, co odpowiada danym doświadczalnym (str. 68). Sens fizyczny występowania minimów polega na tym, że w miarę wzrostu stężenia zamiast zwykłych jonów powstają obojętne elektrycznie pary jonowe, co powoduje spadek przewodnictwa; w przypadku jednak znacznie wyższych stężeń pary jonowe są zastępowane przez tryplety jonowe, o stosunkowo dużym przewodnictwie;

powoduje to wzrost przewodnictwa równoważnikowego roztworu. Warunek występowania minimum przewodnictwa można znaleźć różniczkując równanie (87) względem c i przyrównując wynik do zera

$$c_{\min} = \frac{A}{B} = k_3 \frac{\Lambda_0}{\lambda_0}. \tag{88}$$

Po podstawieniu tej wartości do równania (85) i wykorzystaniu zależności wyrażających α i α_3 otrzymamy

$$\Lambda_{\min} = 2\,(\Lambda_0 \alpha)_{\min} = 2\,(\lambda_0 \alpha_3)_{\min}. \tag{89}$$

Z równania (88) wynika, że stężenie odpowiadające minimum przewodnictwa jest wprost proporcjonalne do k_3, a więc jest odwrotnie proporcjonalne do trwałości trypletów jonowych. Minimum występuje wtedy, gdy przewodnictwo uwarunkowane obecnością tych jonów, tj. $\lambda_0 \alpha_3$, jest równe przewodnictwu wywołanemu obecnością zwykłych jonów, tj. $\Lambda_0 \alpha$.

Na podstawie metody (podobnej do opisanej wcześniej [18]) obliczania stałej asocjacji w przypadku powstawania par jonowych można otrzymać równanie wyrażające k_3^{-1}, analogiczne do równania (79). Wyrażenie to można przedstawić w sposób następujący:

$$k_3^{-1} = \frac{2\pi N}{1000} \left(\frac{\varepsilon^2}{DkT} \right)^3 \frac{1}{b^3} I(b,r), \tag{90}$$

gdzie $I(b,r)$ jest funkcją b, mającego to samo znaczenie co i poprzednio, oraz funkcją r — odległości między jonami. W obszarze minimum przewodnictwa wartość $I(b,r)/b^3$ prawie się nie zmienia i równanie (90) może przybrać następującą postać:

$$k_3^{-1} = \frac{A}{D^3},$$

gdzie A jest wyrazem stałym, a D — stałą dielektryczną ośrodka. Stała dysocjacji trypletów jonowych (k_3) jest zatem proporcjonalna do D^3. Ponieważ stężenie $c_{\min}$, w którym występuje minimum przewodnictwa równoważnikowego, jest proporcjonalne do k_3 otrzymamy

$$\frac{D^3}{c_{\min}} = \text{const.} \tag{91}$$

Równanie to wyraża regułę stwierdzoną doświadczalnie przez Waldena (patrz str. 69) [19].

Rysunek 21 ilustruje fakt, że stężenie, w którym występuje minimum przewodnictwa, maleje w miarę wzrostu stałej dielektrycznej ośrodka. W rozpuszczalnikach o bardzo niskiej stałej dielektrycznej minimum nie występuje, jednak na krzywych przewodnictwa obserwuje się przegięcia powodowane wzajemnym działaniem dwu dipoli (par jonowych), które

prowadzi do powstawania kwadrupoli. Wskutek tego normalny wzrost przewodnictwa po przekroczeniu minimum związany z powstawaniem trypletów jonowych jest częściowo hamowany. Jeżeli stała dielektryczna rozpuszczalnika przekracza pewną wartość, zależną od przeciętnej średnicy i od wartościowości jonów, to w żadnym stężeniu nie powstaną tryplety jonowe w znaczniejszych ilościach, a zatem nie może wystąpić również minimum przewodnictwa.

Równowaga w elektrolitach; stała dysocjacji. Dowolny elektrolit MA podczas rozpuszczania w odpowiednim rozpuszczalniku dysocjuje na jony M^+ i A^- w mniejszym lub większym stopniu w zależności od natury danego elektrolitu. Jeżeli elektrolit jest nawet całkowicie zjonizowany, co ma miejsce np. w roztworach wodnych zwykłych soli, to można mimo to obserwować tendencję do tworzenia par jonowych w stosunkowo stężonych roztworach, na skutek czego dysocjacja niekoniecznie będzie całkowita. W ogólnym więc przypadku ustala się równowaga



$$MA \rightleftarrows M^+ + A^-,$$

gdzie M^+ i A^- są to jony swobodne, a MA — niezdysocjowana część elektrolitu, w skład której wchodzą niezjonizowane cząsteczki i pary jonowe. Do równowagi takiej można zastosować prawo działania mas w postaci równania (20)

$$K = \frac{a_{M^+} \cdot a_{A^-}}{a_{MA}}, \tag{92}$$

gdzie a oznacza odpowiednie aktywności. Stała równowagi K nosi nazwę *stałej dysocjacji* elektrolitu. W literaturze elektrotechnicznej używa się również często określenia „stała jonizacji", jednak nazwa „stała dysocjacji" jest lepsza, gdyż w układzie panuje równowaga między jonami swobodnymi i cząsteczkami n i e z d y s o c j o w a n y m i. Zastępując w równaniu (92) aktywności iloczynami stężeń i współczynników aktywności otrzymamy równanie

$$K = \frac{c_{M^+} \cdot c_{A^-}}{c_{MA}} \cdot \frac{f_{M^+} \cdot f_{A^-}}{f_{MA}}. \tag{93}$$

Jeżeli przez α oznaczymy stopień dysocjacji elektrolitu (patrz str. 121) o całkowitym stężeniu c moli na litr, to c_{M^+} i c_{A^-} są równe αc, a c_{MA} jest równe $c(1-\alpha)$. Wynika stąd, że

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \cdot \frac{f_{M^+} \cdot f_{A^-}}{f_{MA}}. \tag{94}$$

Jeżeli roztwór jest dostatecznie rozcieńczony, to współczynniki aktywności są w przybliżeniu równe jedności i w takich warunkach z równania (94) otrzymamy zależność

$$k = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}, \tag{95}$$

która jest jedną z postaci tzw. *prawa rozcieńczeń*, wyprowadzonego przez Ostwalda (1888 r.). Jak widać, to przybliżone równanie zawiera wielkość k; bywa ona często nazywana „klasyczną stałą dysocjacji". Ponieważ jednak w rzeczywistości nie może być ona prawdziwą stałą, poprawna nazwa raczej powinna brzmieć: „klasyczna funkcja dysocjacji" lub w skrócie „funkcja dysocjacji".

Zależność między funkcją k i prawdziwą, czyli termodynamiczną stałą dysocjacji K, podają równania (94) i (95)

$$K = k \cdot \frac{f_{M^+} \cdot f_{A^-}}{f_{MA}}. \tag{96}$$

Jeżeli siła jonowa roztworu nie jest zbyt duża, to współczynnik aktywności cząsteczek niezdysocjowanych nigdy nie różni się znacznie od jedności, a zatem równanie (96) można napisać w sposób następujący:

$$K = k\,(f_{M^+} \cdot f_{A^-}). \tag{97}$$

Jeżeli roztwór jest dostatecznie rozcieńczony, tak że można stosować graniczne prawo Debye'a—Hückela, i jeżeli dla uproszczenia założy się, że jony M^+ i A^- są jednowartościowe, to z równania (54) otrzymamy

$$\lg f_{M^+} = \lg f_{A^-} = -A\sqrt{\alpha c}, \tag{98}$$

ponieważ siła jonowa $\frac{1}{2}\sum c_i z_i^2$ jest równa $\frac{1}{2}[(\alpha c \cdot 1^2) + (\alpha c \cdot 1^2)]$, tj. αc.

Po zlogarytmowaniu równania (97) i podstawieniu wartości $\lg f_{M^+}$ i $\lg f_A$ z równania (98) otrzymujemy następującą zależność:

$$\lg K = \lg k - 2A\sqrt{\alpha c}. \tag{99}$$

Jeżeli zatem przedstawi się wartości $\lg k$, otrzymane w roztworach o różnych stężeniach, w postaci funkcji $\sqrt{\alpha c}$, to powinno się otrzymać linię prostą o nachyleniu $-2A$. Dla roztworu wodnego wartość A wynosi 0,509 w temperaturze 25°C (tablica 35), a zatem nachylenie prostej powinno wynosić $-1{,}018$.

Dla sprawdzenia słuszności równania (99) trzeba znać wartości stopnia dysocjacji elektrolitu MA w roztworach o różnych stężeniach. W swoich klasycznych pracach nad badaniem stałych dysocjacji Ostwald zgodnie z poglądami Arrheniusa zakładał, że α w danym stężeniu jest równe sto-

sunkowi przewodnictw $\frac{\Lambda}{\Lambda_0}$, gdzie Λ oznacza przewodnictwo równoważnikowe elektrolitu o danym stężeniu, a Λ_0 — odpowiednią wartość w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim. Jak już wykazano (patrz str. 120), twierdzenie to jest w przybliżeniu słuszne dla słabych elektrolitów, jednak dla elektrolitów dowolnych typów słuszniejsze będzie przyjęcie $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda'}$, gdzie Λ' oznacza przewodnictwo 1 gramorównoważnika swobodnych jonów o tym samym stężeniu jonowym, jak w danym roztworze. Po podstawieniu tej wartości α do równania (95) otrzymamy

$$k = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda'(\Lambda' - \Lambda)}. \tag{100}$$

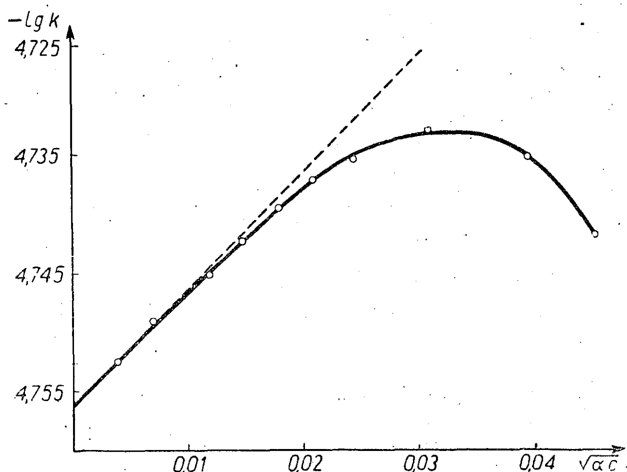
Ponieważ Λ' można wyznaczyć w przypadku różnych stężeń z wartości przewodnictwa i równania Onsagera za pomocą jednej z metod opisanych w rozdziale III, więc dla odpowiednich stężeń można obliczyć funkcję dysocjacji k. W tablicy 38 podano wyniki pomiarów [20] dla wodnych roztworów kwasu octowego w temperaturze 25°C, a na rysunku 56 wartości $\lg k$ wyrażono graficznie jako funkcję $\sqrt{\alpha c}$. Linia przerywana ma nachylenie teoretyczne, zgodne z równaniem (99). Oczywiście w roztworach rozcieńczonych dane doświadczalne doskonale zgadzają się z wymaganiami teorii, jednak w przypadku wyższych stężeń występują odchylenia. Taki sam wniosek nasuwa ostatnia kolumna tablicy 38, w której podano wartości K otrzymane z równania (99) po uwzględnieniu teoretycznej

Tablica 38

Stała dysocjacji kwasu octowego w temperaturze 25°C

$c \cdot 10^3$	Λ	Λ'	α	$k \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0,028014	210,38	390,13	0,5393	1,768	1,752
0,11135	127,75	389,79	0,3277	1,779	1,754
0,21844	96,49	389,60	0,2477	1,781	1,751
1,02831	48,15	389,05	0,1238	1,797	1,751
2,41400	32,22	388,63	0,08290	1,809	1,750
5,91153	20,96	388,10	0,05401	1,823	1,749
9,8421	16,37	387,72	0.04222	1,832	1,747
20,000	11,57	387,16	0,02987	1,840	1,737
52,303	7,202	386,18	0,01865	1,854	1,722
119,447	4,760	385,18	0,01236	1,847	1,688
230,785	3,392	384,26	0,008827	1,814	1,632

wartości A, tj. 0,51. Jak należało oczekiwać, pierwsze liczby są rzeczywiście stałe, a średnia wartość K wynosi $1{,}752 \cdot 10^{-5}$. W rozcieńczeniu nieskończenie wielkim współczynniki aktywności są równe jedności, a zatem przez ekstrapolację funkcji dysocjacji k do rozcieńczenia nieskończenie



56. Stała dysocjacji kwasu octowego.

wielkiego powinno się otrzymać rzeczywistą stałą dysocjacji K. Potrzebną ekstrapolację wykonano na rysunku 56, z którego wynika, że graniczna wartość lg k wynosi $-4{,}7564$, a więc K jest równe $1{,}752 \cdot 10^{-5}$, co zgadza się z podaną poprzednio wartością.

Wyniki analogiczne do przytoczonych tutaj dla roztworów wodnych kwasu octowego otrzymano również dla roztworów wodnych innych słabych kwasów oraz dla roztworów kilku kwasów w alkoholu metylowym [21]. Stwierdzono, że postać graficzna zależności lg k od $\sqrt{\alpha c}$ dla roztworów rozcieńczonych we wszystkich przypadkach jest linią prostą, przy czym jej nachylenie zgadza się doskonale z odpowiednią wartością, odpowiadającą granicznemu prawu Debye'a—Hückela. Odchylenia obserwowane dla roztworów dosyć stężonych — podobne do przedstawionych na rysunku 56 — są uwarunkowane częściowo tym, że prawo graniczne w tych warunkach nie jest spełniane, a częściowo zmianą własności ośrodka (np. stałej dielektrycznej), spowodowaną znaczną ilością kwasu organicznego.

Elektrolity mocne. Przytoczone wyżej rozumowanie można z łatwością stosować do elektrolitów słabych; całkowite ich stężenie może mieć dość znaczną wielkość, zanim siła jonowa osiągnie taką wartość, dla której graniczne prawo Debye'a—Hückela przestaje obowiązywać. Tak np. w tablicy 38 przytoczono dane dla stężeń aż do 0,2n, lecz siła jonowa wynosi

przy tym tylko 0,04. Jednak w przypadku dosyć mocnych elektrolitów metodę tę można stosować jedynie dla roztworów bardzo rozcieńczonych. W tych warunkach raczej należy korzystać z równania (97), które powinno się stosować do dowolnych elektrolitów o ogólnym wzorze MA; należy do niego podstawić współczynniki aktywności bezpośrednio oznaczone doświadczalnie, a nie obliczone za pomocą równania Debye'a—Hückela. Iloczyn $f_{M^+} \cdot f_{A^-}$ w równaniu (97) można zastąpić przez kwadrat średniego współczynnika aktywności elektrolitu, tj. przez $f_{\pm}^2$, zgodnie z definicją (30). Równanie (100) można zatem przekształcić w następujący sposób:

$$K = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda' (\Lambda' - \Lambda)} f_{\pm}^2 . \tag{101}$$

Słuszność tego równania stwierdzono dla szeregu soli, uważanych na ogół za elektrolity mocne, co wykazują dane w tablicy 39 [22].

Tablica 39
Zastosowanie prawa działania mas do elektrolitów mocnych

Sól	c	Λ/Λ'	$f_{\pm}$	K
KNO_3	0,01	0,994	0,916	1,40
	0,02	0,989	0,878	1.38
	0,05	0,975	0,806	1,32
	0,10	0,961	0,732	1,37
$AgNO_3$	0,01	0,993	0,902	1,10
	0,02	0,989	0,857	1,31
	0,05	0,973	0,783	1,12
	0,10	0,957	0,723	1,23
	0,50	0,883	0,526	1,18

Dane te świadczą, że prawo działania mas obowiązuje zarówno w przypadku słabych, jak i mocnych elektrolitów pod warunkiem, że stosuje się je prawidłowo. Wypowiedziany w swoim czasie pogląd, że prawo działania mas nie dotyczy elektrolitów mocnych, opierał się częściowo na zastosowaniu metody Arrheniusa do obliczania stopnia dysocjacji, a częściowo na tym, że nie uwzględniano odchyleń od stanu doskonałego.

Elektrolity średnie i słabe. Do obliczenia stopnia dysocjacji metodą podaną w rozdziale III konieczne jest posiadanie danych dotyczących przewodnictwa elektrolitów całkowicie zdysocjowanych w odpowiednich stężeniach. Jeżeli rozpuszczalnikiem jest woda, to takie dane można na ogół otrzymać stosunkowo łatwo. Jednak w rozpuszczalnikach niewodnych, zwłaszcza o niskiej stałej dielektrycznej, udział cząsteczek niezdysocjowanych może być dość duży, nawet w dużych rozcieńczeniach, i nie istnieje bezpośrednia metoda oznaczenia Λ' z przewodnictwa. Dla rozpuszczal-

ników tego typu można użyć następującej metody ekstrapolacji, która nadaje się dla dowolnych słabych i średnich elektrolitów [23]. Równanie Onsagera w przypadku elektrolitów o niecałkowitej dysocjacji można napisać w sposób następujący (por. str. 120):

$$\Lambda' = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{\alpha c},$$

skąd

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda'} = \frac{\Lambda}{\Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{\alpha c}}. \qquad (102)$$

Wprowadzając zmienną x, zdefiniowaną równaniem

$$x \equiv \frac{(A + B\Lambda_0)\sqrt{c\Lambda}}{\Lambda_0^{\frac{3}{2}}}, \qquad (103)$$

równanie (102) można przedstawić w nowej postaci

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0 F(x)}, \qquad (104)$$

gdzie $F(x)$ wyraża funkcję o następującej postaci:

$$F(x) = 1 - x\left(1 - x\left(1 - x\left(1 - \ldots\right)^{-\frac{1}{2}}\right)^{-\frac{1}{2}}\right)^{-\frac{1}{2}} =$$
$$= \frac{4}{3}\cos^2\frac{1}{3}\cos^{-1}\left(-\frac{3}{2}x\sqrt{3}\right).$$

W celu ułatwienia opisanych dalej obliczeń określono wartości tej funkcji i zestawiono je w tablicy dla wartości x od 0 do 0,209.

Jeżeli przyjąć, że współczynnik aktywności cząsteczek niezdysocjowanych jest równy jedności i zastąpić $f_{M^+} \cdot f_{A^-}$ przez $f_\pm^2$, gdzie $f_\pm$ oznacza średni współczynnik aktywności, to równanie (94) przybierze postać

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} f_\pm^2. \qquad (105)$$

Po podstawieniu α z równania (104) otrzymamy

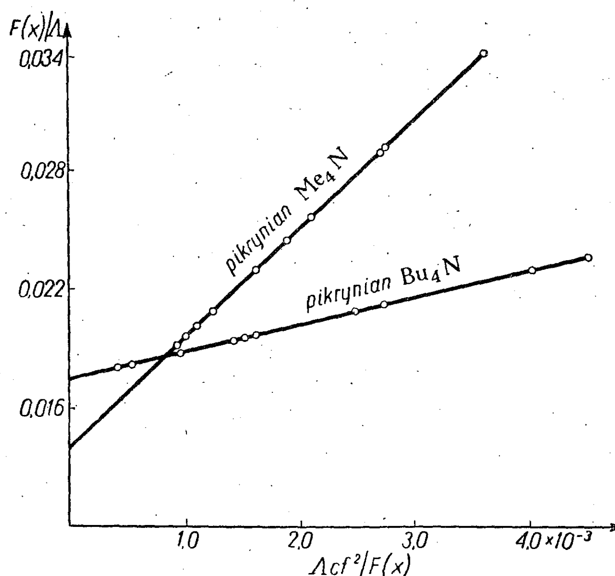
$$K = \frac{\left[\frac{\Lambda}{\Lambda_0 F(x)}\right]^2 c f_\pm^2}{1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_0 F(x)}},$$

a po przemnożeniu i przekształceniu

$$\frac{F(x)}{\Lambda} = \frac{1}{K\Lambda_0^2} \cdot \frac{\Lambda c f_\pm^2}{F(x)} + \frac{1}{\Lambda_0}. \qquad (106)$$

Z równania (106) wynika, że przedstawiając graficznie $\frac{F(x)}{\Lambda}$ jako funkcję $\frac{\Lambda c f_{\pm}^2}{F(x)}$ powinno się otrzymać linię prostą o współczynniku kierunkowym $\frac{1}{K\Lambda_0^2}$, przy czym punkt przecięcia z osią rzędnych, odpowiadający rozcieńczeniu nieskończenie wielkiemu, ma wartość $\frac{1}{\Lambda_0}$. Za pomocą tej metody można określić jednocześnie stałą dysocjacji K elektrolitu oraz jego przewodnictwo równoważnikowe w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim (Λ_0).

W celu sporządzenia wykresu oznacza się początkowo przybliżone wartości Λ_0 przez ekstrapolację danych doświadczalnych, wyrażających za-



57. Roztwory soli w ośrodkach o niskiej stałej dielektrycznej.

leżność Λ od $\sqrt{c}$. Za pomocą tej wartości określa się wstępnie x z równania (103), ponieważ stałe Onsagera A i B są znane (patrz tablica 35). W ten sposób znajduje się wstępną wartość $F(x)$, którą następnie podstawia się do równania (106). Współczynniki aktywności oblicza się z równania granicznego Debye'a—Hückela (98), korzystając z wartości α, otrzymanej z równania (104) po podstawieniu przybliżonych wartości Λ_0 i $F(x)$. Następnie otrzymane wyniki przedstawia się graficznie zgodnie z równaniem (106); znalezioną w ten sposób wartość Λ_2 można użyć do obliczenia dokładniejszych wartości $F(x)$ i α. W dalszym ciągu można znów wyko-

nać wykres w celu oznaczenia Λ_0 i K. Niewielki błąd spowodowany przybliżonym określeniem wstępnej wartości wpływa w małym stopniu na wyniki końcowe i dlatego rzadko trzeba powtarzać obliczenia. Znając dokładną wartość Λ_0 można określić stopień dysocjacji w roztworze o dowolnym stężeniu na podstawie równań (103) i (104) oraz wartości funkcji $F(x)$ z tablic.

W pracach Fuossa, Krausa i współpracowników oraz w pracach innych autorów wykazano, że równanie (106) obowiązuje dla roztworów wielu elektrolitów zarówno soli, jak i kwasów w rozpuszczalnikach o niskiej stałej dielektrycznej [24]. Na rysunku 57 podano zależność wartości $\frac{F(x)}{\Lambda}$ od $\frac{\Lambda}{F(x)} cf_{\pm}^2$ dla roztworów pikrynianów czterometylo- i czterobutyloamonowych w dwuchloroetanie. Wartości odpowiadające punktom przecięcia prostych z osią rzędnych wynoszą odpowiednio 0,013549 i 0,17421, a współczynniki kierunkowe prostych wynoszą 5,638 i 1,3337. Dla pikrynianu czterometyloamonowego $K = 0{,}3256 \cdot 10^{-4}$ i $\Lambda_0 = 73{,}81$ $\Omega^{-1}\text{cm}^2$, a dla pikrynianu czterobutyloamonowego odpowiednie wartości wynoszą $2{,}276 \cdot 10^{-4}$ i 57,40 $\Omega^{-1}\text{cm}^2$.

Równowaga procesu rozpuszczania; iloczyn rozpuszczalności. Na str. 163 wykazano, że potencjał chemiczny substancji stałej jest stały w określonej temperaturze i ciśnieniu. Jeżeli więc roztwór jest nasycony daną solą $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$, to potencjał chemiczny tej soli w roztworze powinien również być stały, ponieważ w stanie równowagi potencjał chemiczny dowolnej substancji, obecnej w dwóch fazach, powinien być jednakowy w obu fazach. Wniosek ten dotyczy w jednakowej mierze zarówno niezdysocjowanych cząsteczek soli, jak i jonów, ponieważ potencjał chemiczny można określić albo dla lewej, albo dla prawej strony równania (26); zatem, biorąc pod uwagę lewą stronę równania w danej temperaturze i pod danym ciśnieniem, otrzymamy:

$$\nu_+(\mu^0_{M^+} + RT \ln a_+) + \nu_-(\mu^0_{A^-} + RT \ln a_-) = \text{const}$$

i następnie

$$\nu_+ \ln a_+ + \nu_- \ln a_- = \text{const},$$

skąd

$$a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} = \text{const}\ (K_s). \qquad (107)$$

Stała K_s określona równaniem (107) jest *iloczynem rozpuszczalności* wyrażonym za pomocą aktywności, a równanie to wyraża *prawo iloczynu rozpuszczalności,* które sformułował już dawniej Nernst w mniej dokładnej formie. Jeżeli aktywność każdego jonu wyrazi się w postaci iloczynu jego

stężenia (w gramojonach na litr) przez odpowiedni współczynnik aktywności, to równanie (107) przybierze postać

$$c_{+}^{\nu_+} \cdot c_{-}^{\nu_-} \cdot f_{+}^{\nu_+} \cdot f_{-}^{\nu_-} = K_s. \tag{108}$$

Po wprowadzeniu średniego współczynnika aktywności elektrolitu $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$ otrzymamy

$$c_{+}^{\nu_+} \cdot c_{-}^{\nu_-} \cdot f_{\pm}^{\nu} = K_s, \tag{109}$$

gdzie ν oznacza sumę $\nu_+ + \nu_-$. Jeżeli ośrodek ma małą siłę jonową, to współczynnik aktywności jest w przybliżeniu równy jedności i równanie (109) przybiera przybliżoną postać

$$c_{+}^{\nu_+} \cdot c_{-}^{\nu_-} = k_s. \tag{110}$$

Prawo iloczynu rozpuszczalności stosuje się bardzo często w tej właśnie postaci.

Znaczenie prawa iloczynu rozpuszczalności polega na tym, że w roztworach nasyconych daną solą iloczyn aktywności lub w przybliżeniu iloczyn stężeń jonów, z których składa się sól, powinien być stały niezależnie od natury innych elektrolitów obecnych w roztworze. Jeżeli roztwór zawiera nadmiar któregokolwiek jonu soli, którą jest nasycony, powinno to być uwzględniane w iloczynie aktywności. Tak np. rozpatrzmy roztwór nasycony chlorkiem srebra; zgodnie z prawem iloczynu rozpuszczalności

$$a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = K_{s\,(AgCl)} \tag{111}$$

lub w przybliżeniu

$$c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-} = k_{s\,(AgCl)}. \tag{112}$$

Jeżeli roztwór nasycony chlorkiem srebra zawiera już jeden ze składowych jonów tej soli, np. jon chlorowy, to a_{Cl^-} wyraża całkowitą aktywność jonu chlorowego w roztworze. Ponieważ a_{Cl^-} jest większe niż odpowiednia wartość w roztworze nie zawierającym nadmiaru jonu chlorowego, więc wielkość a_{Ag^+} w równaniu (111) będzie w tym przypadku mniejsza. Zatem w najprostszy sposób na podstawie równania (112) można sformułować następujący wniosek: w nasyconym roztworze chlorku srebra, zawierającym nadmiar jonów chlorowych (spowodowany np. obecnością chlorku potasowego), stężenie jonów srebra będzie mniejsze niż w nasyconym roztworze chlorku srebra w czystej wodzie. Ponieważ rozpuszczony chlorek srebra można uważać za całkowicie zdysocjowany, więc stężenie jonów srebra jest miarą rozpuszczalności soli, wobec tego rozpuszczalność chlorku srebra jest mniejsza w obecności nadmiaru jonów chlorowych niż w czystej wodzie. Ogólnie, jeżeli nie tworzą się związki zespolone, zakłócające równowagę (patrz str. 207), rozpuszczalność

dowolnej soli w roztworze, zawierającym wspólny jon, jest mniejsza niż rozpuszczalność tej soli w czystej wodzie; zjawisko to ma liczne zastosowania w chemii analitycznej.

Rozpuszczalność w obecności wspólnego jonu. Jeżeli rozpuszczalność w wodzie pewnej trudno rozpuszczalnej soli $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$ wynosi S_0 moli na litr i jeżeli roztwór jest o tyle rozcieńczony, że sól można uważać za całkowicie zdysocjowaną, to $c_+ = \nu_+ S_0$ i $c_- = \nu_- S_0$. A więc zgodnie z równaniem (109)

$$K_s = (\nu_+ \cdot S_0)^{\nu_+} \cdot (\nu_- \cdot S_0)^{\nu_-} \cdot f_\pm^\nu = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}) S_0^\nu \cdot f_\pm^\nu . \qquad (113)$$

W prostym przypadku jedno-jednowartościowej trudno rozpuszczalnej soli otrzymamy

$$K_s = S_0^2 \cdot f_\pm^2 . \qquad (114)$$

Równania te wiążą iloczyn rozpuszczalności z rozpuszczalnością w czystej wodzie i ze współczynnikiem aktywności w roztworze nasyconym. W praktyce wygodnie jest przyjąć współczynnik aktywności za równy w przybliżeniu jedności, ponieważ roztwory są bardzo rozcieńczone; zatem równanie (114) można podać w postaci

$$k_s = S_0^2 .$$

Rozpuszczalność soli jedno-jednowartościowej w czystej wodzie jest więc równa pierwiastkowi kwadratowemu z iloczynu rozpuszczalności; zależność tę można sformułować również inaczej: iloczyn rozpuszczalności jest równy kwadratowi rozpuszczalności w wodzie. Rozpuszczalność chlorku srebra w wodzie w temperaturze 25°C wynosi $1{,}30 \cdot 10^{-5}$ moli na litr, a więc iloczyn rozpuszczalności jest równy $1{,}69 \cdot 10^{-10}$.

Przyjmijmy, że wskutek dodania x moli na litr roztworu soli całkowicie zdysocjowanej, o wspólnym jonie, np. anionie, rozpuszczalność trudno rozpuszczalnej soli zmniejszy się od S_0 do S. Dla uproszczenia założymy, że w roztworze znajdują się tylko jony jednowartościowe. Stężenie kationów, które powstają podczas całkowitej dysocjacji trudno rozpuszczalnej soli, wynosi S, a stężenie anionów wynosi $(S + x)$. Stąd na podstawie przybliżonej postaci prawa iloczynu rozpuszczalności otrzymamy

$$S(S + x) = k_s = S_0^2$$

i

$$S = -\frac{1}{2}x + \sqrt{\frac{1}{4}x^2 - S_0^2} . \qquad (115)$$

Za pomocą tego równania lub jego postaci zmodyfikowanych, biorąc pod uwagę wartościowość jonów, która może różnić się od jedności, można

obliczyć rozpuszczalność (S) soli trudno rozpuszczalnej w obecności danej ilości (x) wspólnego jonu, jeśli znana jest rozpuszczalność w czystej wodzie (S_0). Jako przykład zastosowania równania (115) mogą posłużyć przytoczone w tablicy 40 dane, dotyczące rozpuszczalności azotynu srebra w obecności azotanu srebra i azotynu potasowego; w ostatniej kolumnie podano wartości obliczone [25].

Tablica 40

Rozpuszczalność azotynu srebra w obecności wspólnego jonu

$x, \frac{mol}{l}$	S		
	w obecności $AgNO_3$	w obecności KNO_2	wartości obliczone
0,000	0,0269	0,0269	(0,0269 = S_0)
0,00258	0,0260	0,0259	0,0259
0,00588	0,0244	0,0249	0,0247
0,01177	0,0224	0,0232	0,0227

Jak wynika z tablicy, dla podanych roztworów rozcieńczonych wartości doświadczalne wykazują dobrą zgodność z obliczonymi, przy czym zgodność ta jest może nawet lepsza od oczekiwanej, ponieważ w obliczeniu nie brano pod uwagę współczynników aktywności. Jednak w obecności większych ilości dodanych elektrolitów występują różnice między wartościami eksperymentalnymi i obliczonymi. Wykonano wiele prac mających na celu sprawdzenie prawa iloczynu rozpuszczalności w jego przybliżonej formie. Na podstawie tych prac można stwierdzić, że prawo to jest słuszne, jeżeli całkowite stężenie roztworu jest małe. W przypadku wyższych stężeń występują odchylenia od tego prawa, szczególnie w obecności jonów o wyższej wartościowości. Stwierdzono, że np. w obecności azotanu lantanowego rozpuszczalność jodanu lantanowego początkowo maleje, zgodnie z przewidywaniami, jednak w miarę wzrostu stężenia azotanu lantanowego rozpuszczalność jodanu lantanowego zamiast ulegać stałemu spadkowi przechodzi przez minimum i następnie rośnie. Takie odchylenia od oczekiwanych wyników są uwarunkowane tym, że przy rozpatrywaniu prawa iloczynu rozpuszczalności w formie uproszczonej nie brano pod uwagę współczynników aktywności; wpływ tego uproszczenia rośnie ze wzrostem stężenia, zwłaszcza gdy roztwór zawiera jony o wyższej wartościowości.

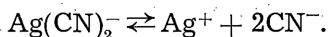
Z granicznego prawa Debye'a—Hückela wynika, że odchylenie współczynników aktywności od jedności występuje najwyraźniej w przypadku jonów o wyższej wartościowości, ponieważ kwadrat wartościowości wchodzi nie tylko do czynnika stojącego przed pierwiastkiem kwadratowym z siły jonowej, lecz także do samej siły jonowej. Zagadnienie rozpuszczal-

ności zostanie rozpatrzone dalej w sposób bardziej dokładny z uwzględnieniem współczynników aktywności.

Powstawanie jonów zespolonych. W pewnych przypadkach podczas dodawania wspólnego jonu rozpuszczalność trudno rozpuszczalnej soli nie maleje, lecz silnie wzrasta. Znanym przykładem takiego zjawiska jest dobra rozpuszczalność cyjanku srebra w roztworze jonów cyjanowych. Podobnie jodek rtęciowy rozpuszcza się w obecności nadmiaru jonów jodowych, a wodorotlenek glinu — w roztworach wodorotlenków metali alkalicznych. W takich przypadkach, co łatwo można stwierdzić przez pomiar liczb przenoszenia, srebro, rtęć i inne kationy występują w roztworze w postaci jonów zespolonych. Rozpuszczalność substancji trudno rozpuszczalnej można podwyższyć przez dodatek jakiejkolwiek substancji, usuwającej jony proste i wiążącej je w jony zespolone, niezależnie od faktu, czy zawiera ona wspólny jon, czy nie. Jeżeli dodać jonów cyjanowych lub roztworu amoniaku do trudno rozpuszczalnego związku srebra, np. do AgCl, to jony srebra przechodzą w jony zespolone $Ag(CN)_2^-$ lub $Ag(NH_3)_2^+$. W obu przypadkach stężenie swobodnych jonów srebra i chloru spada i iloczyn stężeń (aktywności) jonów srebra i chloru zmniejsza się w stosunku do wartości przewidzianej iloczynem rozpuszczalności; wskutek tego więcej chlorku srebra rozpuszcza się dla odtworzenia stanu odpowiadającego roztworowi nasyconemu.

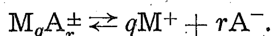
Jeżeli w roztworze znajduje się wystarczająca ilość substancji tworzącej związek zespolony, to usuwanie jonów srebra będzie następowało aż do zupełnego rozpuszczenia chlorku srebra.

Mimo że w roztworze zespolonego cyjanku srebra przeważająca ilość srebra znajduje się w postaci $Ag(CN)_2^-$, są podstawy do twierdzenia, że w tym roztworze znajduje się również pewna, mała ilość prostych jonów srebra. Tak np. podczas nasycania tego roztworu siarkowodorem wytrąca się osad siarczku srebra o bardzo małym iloczynie rozpuszczalności. W roztworze związku zespolonego musi więc istnieć równowaga między jonami zespolonymi a swobodnymi



$$Ag(CN)_2^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-.$$

Równowagi tego typu ustalają się i w innych przypadkach. Ogólnie dla jonu zespolonego $M_qA_r^{\pm}$ ustala się następująca równowaga:



$$M_qA_r^{\pm} \rightleftarrows qM^+ + rA^-.$$

Stosując prawo działania mas otrzymamy

$$K_i = \frac{a_{M^+}^q \cdot a_{A^-}^r}{a_{M_qA_r^{\pm}}} \tag{116}$$

lub zastępując aktywności stężeniami

$$k_i = \frac{c^q_{M^+} \cdot c^r_{A^-}}{c_{M_qA_r^{\pm}}}. \tag{117}$$

Stała K_i (lub k_i) nosi nazwę *stałej nietrwałości* jonu zespolonego. Im większa jest wartość tej stałej, tym silniejszą tendencję do dysocjacji wykazuje związek zespolony, a zatem tym mniejsza jest jego trwałość. Czasami używa się pojęcia *stałej trwałości* jonu zespolonego; pojęcie to wyraża wielkość odwrotną do opisanej wyżej.

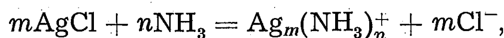
Oznaczanie stałej nietrwałości. Do oznaczeń stałej nietrwałości jonów zespolonych stosuje się głównie dwie metody. Jedna z nich opiera się na pomiarze SEM odpowiednich ogniw i zostanie opisana w rozdziale VII, a druga — polega na badaniu rozpuszczalności. Tę drugą metodę można objaśnić na przykładzie jonu zespolonego amoniakatu srebra (jonu amminosrebrowego) [26]. Jeżeli wzór jonu zespolonego jest $Ag_m(NH_3)^+_n$, to stała nietrwałości, wyrażona za pomocą stężeń (117), jest określona następującym równaniem:

$$k_i = \frac{c^m_{Ag^+} \cdot c^n_{NH_3}}{c_X}, \tag{118}$$

gdzie przez c_X oznaczono dla uproszczenia stężenie jonu zespolonego. Jeżeli roztwór amoniaku jest nasycony chlorkiem srebra, to zgodnie z prawem iloczynu rozpuszczalności $c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-}$ jest równe iloczynowi rozpuszczalności k_s i $c_{Ag^+} = \frac{k_s}{c_{Cl^-}}$. Dla takiego układu równanie (118) przybiera postać

$$k_i = \frac{k^m_s \cdot c^n_{NH_3}}{c^m_{Cl^-} \cdot c_X}. \tag{119}$$

Można przyjąć, że stężenie c soli srebra w roztworze amoniaku jest równe stężeniu jonów zespolonych, ponieważ normalna rozpuszczalność chlorku srebra jest bardzo mała i w istocie c_X jest równe c. Stężenie jonu chlorowego można przyjąć za równe mc zgodnie z reakcją



$$m\mathrm{AgCl} + n\mathrm{NH_3} = \mathrm{Ag}_m(\mathrm{NH_3})^+_n + m\mathrm{Cl}^-,$$

co pozwala na przekształcenie równania (119) w następujący sposób:

$$k_i = \frac{k^m_s \cdot c^n_{NH_3}}{m^m \cdot c^{m+1}},$$

skąd

$$\frac{c^n_{NH_3}}{c^{m+1}} = \mathrm{const}.$$

Za pomocą tego równania można określić $\frac{n}{m+1}$ na podstawie szeregu po-

miarów rozpuszczalności (c) chlorku srebra w roztworach, zawierających amoniak o różnych stężeniach (c_{NH_3}).

W celu znalezienia m należy oznaczyć rozpuszczalność chlorku srebra w roztworze amoniaku w obecności nadmiaru jonów chlorowych; równanie (119) przybiera wtedy następującą postać:

$$k_i = \frac{k_s^m \cdot c_{NH_3}^n}{c_{Cl^-}^m \cdot c}. \tag{120}$$

Jeżeli wykonamy serię pomiarów zachowując stałe stężenie amoniaku (c_{NH_3}) i zmieniając nadmiar chlorku (c_{Cl^-}), to z równania (120) otrzymamy

$$c_{Cl^-}^m \cdot c = \text{const}.$$

Wynika stąd, że mierząc rozpuszczalność c można oznaczyć wartość m. Pomiary rozpuszczalności można również wykonywać w obecności nadmiaru jonów srebra; w tym przypadku do równania (119) należy podstawić wartość $c_{Cl^-} = \frac{k_s}{c_{Ag^+}}$ i wykonać następnie operacje analogiczne do opisanych poprzednio*.

Oznaczanie współczynników aktywności z pomiarów rozpuszczalności. Współczynnik aktywności trudno rozpuszczalnej soli można oznaczyć w obecności innych elektrolitów na podstawie prawa iloczynu rozpuszczalności [27]. Łącznie z przytoczonymi już równaniami prawo to można wyrazić w inny sposób, wprowadzając do równania (109) pojęcie średniego stężenia jonowego, tj. $c_{\pm}^{\nu}$, które jest równe $c_{+}^{\nu_+} \cdot c_{-}^{\nu_-}$; równanie to przybiera wtedy postać następującą:

$$c_{\pm}^{\nu} \cdot f_{\pm}^{\nu} = K_s, \tag{121}$$

skąd

$$f_{\pm} = \frac{K_s^{\frac{1}{\nu}}}{c_{\pm}}. \tag{122}$$

Można zatem obliczyć średni współczynnik aktywności trudno rozpuszczalnej soli w dowolnym roztworze, jeżeli znany jest iloczyn rozpuszczalności (K_s) i średnie stężenie jonów soli w tym roztworze. W celu znalezienia K_s oznacza się $c_{\pm}$ w roztworach o różnych wartościach siły jonowej i ekstrapoluje się otrzymane wyniki do rozcieńczenia nieskończenie wielkiego; wtedy $f_{\pm}$ staje się równe jedności, a $K_s^{\frac{1}{\nu}}$ jest równe ekstrapolowanej wartości $c_{\pm}$.

* Wyniki otrzymane doświadczalnie można znaleźć w zadaniu 11.

Tę metodę obliczeń można zilustrować przykładem chlorku talawego, którego rozpuszczalność mierzono w obecności różnych ilości innych elektrolitów, przy czym jeden z nich miał wspólny jon z solą, tworzącą roztwór nasycony, a inne wspólnego jonu nie miały. Kreśląc wartości $c_{\pm}$ dla jonów talawego i chlorowego w zależności od siły jonowej, a następnie ekstrapolując do wartości siły jonowej równej zeru stwierdzono, że $K_s^{\frac{1}{\nu}}$, które w danym przypadku jest równe $\sqrt{K_s}$, wynosi 0,01428 w temperaturze 25°C (rys. 58). Zgodnie więc z równaniem (122) średni współczynnik aktywności chlorku talawego w dowolnym roztworze nasyconym wynosi

$$f_{\pm} = \frac{0{,}01428}{c_{\pm}}.$$

Jeżeli dodany elektrolit nie zawiera ani jonów talawych, ani chlorowych, to średnie stężenie jonów jest równe stężeniu molowemu chlorku talawego w roztworze nasyconym, ponieważ w tym przypadku c_{Tl^+} i c_{Cl^-} są równe stężeniu soli. Jeżeli natomiast w roztworze znajduje się jakaś inna sól talawa lub inny chlorek, to należy w odpowiedni sposób uwzględnić obecność wprowadzonych jonów. Tak np. w roztworze zawierającym 0,025 mola siarczanu talawego na litr rozpuszczalność chlorku talawego wynosi 0,00677 mola na litr w temperaturze 25°C. Zakładając, że w przypadku tak małego stężenia obie sole talu są całkowicie zdysocjowane, można przyjąć stężenie całkowite jonów talu za równe $2 \cdot 0{,}025 + 0{,}00677$, tj. 0,05677 gramojonu na litr. Ponieważ stężenie jonów chlorowych wynosi 0,00677, więc średnie stężenie jonów wyniesie $(0{,}05677 \cdot 0{,}00677)^{\frac{1}{2}}$, tj. 0,01961. Średni współczynnik aktywności wynosi więc $\frac{0{,}01428}{0{,}01961}$, tj. 0,728. Siła jonowa roztworu jest równa

58. Ekstrapolacja rozpuszczalności chlorku talawego.

$$\mu = \frac{1}{2}\left[(c_{Tl^+} \cdot 1^2) + (c_{Cl^-} \cdot 1^2) + (c_{SO_4^{--}} \cdot 2^2)\right] =$$

$$= \frac{1}{2}(0{,}05677 + 0{,}00677 + 0{,}10) = 0{,}0817.$$

Średni współczynnik aktywności nasyconego roztworu chlorku talawego w obecności siarczanu talawego w roztworze o całkowitej sile jonowej, równej 0,0817, wynosi 0,728 w temperaturze 25°C.

Na podstawie obliczeń, wykonanych opisaną poprzednio metodą, podano w tablicy 41 współczynniki aktywności chlorku talawego w temperaturze 25°C w obecności pewnych soli; dane te dotyczą roztworów o różnej (całkowitej) sile jonowej.

Tablica 41

Współczynniki aktywności chlorku talawego w obecności różnych elektrolitów w temperaturze 25°C

μ	Elektrolit dodany				
	KNO_3	KCl	HCl	$TlNO_3$	Tl_2SO_4
0,02	0,872	0,871	0,871	0,869	0,885
0,05	0,809	0,797	0,798	0,784	0,726
0,10	0,742	0,715	0,718	0,686	0,643
0,20	0,676	0,613	0,630	0,546	—

Jak widać, w przypadku niskich wartości siły jonowej współczynnik aktywności chlorku talawego dla danej siły jonowej prawie nie zależy od natury dodanego elektrolitu. Ta niezależność powinna zostać zachowana aż do znacznie wyższych stężeń, o ile uwzględni się niecałkowitą dysocjację tego elektrolitu.

Rozpuszczalność a teoria Debye'a—Hückela. Współczynniki aktywności oznaczone na podstawie pomiarów rozpuszczalności stosują się jedynie do roztworów nasyconych danej soli w ośrodkach o różnej sile jonowej. Mimo że fakt ten ogranicza pod wieloma względami zastosowanie wartości tych współczynników, są one bardzo interesujące, gdyż pozwalają na sprawdzenie słuszności teorii elektrolitów Debye'a—Hückela. Z równania (113) wynika, że w roztworze nasyconym dla soli, której dysocjację można przyjąć za całkowitą, iloczyn $Sf_{\pm}$ (gdzie S oznacza rozpuszczalność danej soli w roztworze nie zawierającym wspólnych jonów z solą) powinien mieć wartość stałą. Jeżeli zatem S_0 oznacza rozpuszczalność soli w czystej wodzie, S — rozpuszczalność w obecności innego elektrolitu, nie mającego wspólnego jonu z daną solą, a f_0 i f — odpowiednie średnie współczynniki aktywności, to

$$\frac{f_0}{f} = \frac{S}{S_0}$$

albo

$$\lg \frac{S}{S_0} = \lg f_0 - \lg f .$$

Po podstawieniu wartości f i f_0, wyznaczonych z granicznego prawa Debye'a—Hückela (54), otrzymamy

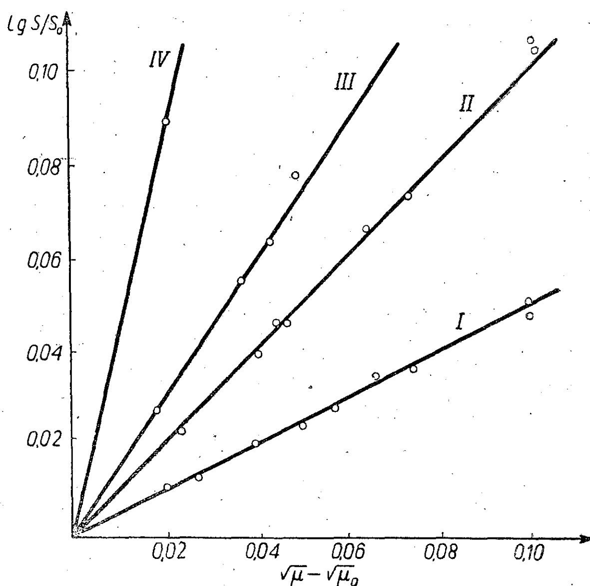
$$\lg \frac{S}{S_0} = Az_+z_-(\sqrt{\mu} - \sqrt{\mu_0}), \qquad (123)$$

gdzie μ_0 oznacza siłę jonową roztworu zawierającego jedynie badaną trudno rozpuszczalną sól, a μ — siłę jonową roztworu zawierającego jeszcze inne elektrolity. Ponieważ dla danej soli, tworzącej roztwór nasycony, μ_0 jest stałe, więc zależność $\lg \frac{S}{S_0}$ od $\sqrt{\mu}$ wyrażona graficznie powinna być linią prostą o współczynniku kierunkowym Az_+z_-, gdzie z_+ i z_- oznaczają wartościowości obu jonów substancji trudno rozpuszczalnej. Stała A dla wody w temperaturze 25°C wynosi 0,509, a zatem współczynnik kierunkowy prostej w roztworach wodnych powinien wynosić 0,509 z_+z_-.

W celu sprawdzenia wniosków wypływających z równania Debye'a—Hückela należy użyć soli o stosunkowo dużej rozpuszczalności, aby można było dokładnie oznaczyć ich stężenie; sole te jednak nie powinny być zbyt dobrze rozpuszczalne, ponieważ prawo graniczne dla współczynników aktywności nie stosuje się do roztworów o znacznym stężeniu. Do tego celu najlepiej nadają się pewne jodany, np. jodan srebra, talu i baru, a szczególnie pewne zespolone amoniakaty kobaltu. Wyniki doświadczeń wykazują z reguły bardzo dobrą zgodność z równaniem (123). Szczególnie ciekawe są oznaczenia rozpuszczalności czterech następujących zespolonych amoniakatów kobaltu o różnych typach wartościowości, w obecności takich soli, jak chlorek sodowy, azotan potasowy, siarczan magnezowy, chlorek barowy i kobalticyjanek potasowy [28].

Sól	Typ wartościowości	Teoretyczny współczynnik kierunkowy
I. $[Co(NH_3)_4(NO_2)(CNS)][Co(NH_3)_2(NO_2)_2(C_2O_4)]$	1 : 1	0,509
II. $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]_2S_2O_6$	1 : 2	1,018
III. $[Co(NH_3)_6][Co(NH_3)_2(NO_2)_2(C_2O_4)]_3$	3 : 1	1,527
IV. $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$	3 : 3	4,581

Na rysunku 59 przedstawiono wartości $\lg\frac{S}{S_0}$ jako funkcję pierwiastka kwadratowego z siły jonowej; punkty przedstawiają dane doświadczalne, a linie ciągłe — teoretyczny przebieg funkcji. W pewnych przypadkach, szczególnie jeżeli sól i dodawany elektrolit mają wysoki typ wartościowości, nie można otrzymać tak dobrej zgodności z teorią, jak to przedstawia rysunek 59 [29]. Odchylenia są spowodowane często niecałkowitą dysocjacją oraz uproszczeniami dokonanymi podczas wyprowadzania równania Debye'a—Hückela. Jak już wykazano, oba te czynniki odgrywają istotną rolę w przypadku jonów o wyższej wartościowości.



59. Zależność rozpuszczalności od siły jonowej.

Jak wykazano na str. 182, czynnik A w równaniu (123) jest proporcjonalny do $\frac{1}{(DT)^{\frac{3}{2}}}$. Wynika stąd, że dla dalszego sprawdzenia tego równania należy oznaczyć współczynniki kierunkowe prostych, wyrażających zależność $\lg\frac{S}{S_0}$ od $\sqrt{\mu}$, z danych rozpuszczalności w różnych temperaturach i w rozpuszczalnikach o różnych stałych dielektrycznych. Pomiary tego typu wykonano w temperaturze 75°C w roztworach wodnych ($D=63{,}7$) i w temperaturze pokojowej w mieszaninach wody i alkoholu etylowego (D zmieniało się od 33,8 do 78,6), w alkoholu metylowym ($D=30$), w acetonie ($D=21$) i w dwuchloroetanie ($D=10{,}4$). We wszystkich przypadkach otrzymane wyniki wykazują doskonałą zgodność z granicznym prawem Debye'a—Hückela. Jeżeli sól, tworząca roztwór nasycony, ma wysokowartościowe jony, to stwierdza się, jak należało oczekiwać, pewne odchylenia, przybierające znaczne wartości, jeżeli dodawane elektrolity mają jony, których wartościowość jest wysoka [30].

Własności termochemiczne elektrolitów mocnych. Zgodnie z równaniem (42) potencjał termodynamiczny roztworu jonowego można przedstawić w sposób następujący:

$$G = G_0 + G_{el}.$$

Z równania Gibbsa—Helmholtza (por. str. 234) otrzymamy

$$H = \left[G_0 - T\left(\frac{\partial G_0}{\partial T}\right)_p\right] + \left[G_{el} - T\left(\frac{\partial G_{el}}{\partial T}\right)_p\right], \qquad (124)$$

gdzie H oznacza entalpię roztworu elektrolitu o skończonym stężeniu. W roztworze o rozcieńczeniu nieskończenie wielkim wielkość ujęta w drugi nawias kwadratowy po prawej stronie równania jest równa zeru, ponieważ w tym przypadku część potencjału termodynamicznego związana z wzajemnym oddziaływaniem elektrycznym jonów jest równa zeru. Entalpia roztworu w tych warunkach jest więc równa wielkości ujętej w pierwszy nawias kwadratowy. A więc wzrost entalpii podczas rozcieńczania roztworu elektrolitu od stężenia c do stężenia równego zeru, tj. $\Delta H_{c\to 0}$, czyli całkowite ciepło rozcieńczania, wynosi

$$-\Delta H_{c\to 0} = G_{el} - T\left(\frac{\partial G_{el}}{\partial T}\right)_p. \qquad (125)$$

Podstawiając $G_{el} = W - W_0$, zgodnie z równaniem (41), i uwzględniając, że $\varkappa$ zawiera $T^{-\frac{1}{2}}$, otrzymamy

$$\Delta H_{c\to 0} = \sum_i \frac{N_i z_i^2 \varepsilon^2 \varkappa}{2D}\left(1 + \frac{T}{D}\cdot\frac{\partial D}{\partial T} + \frac{T}{3V}\cdot\frac{\partial V}{\partial T}\right), \qquad (126)$$

gdzie V oznacza objętość układu, a $\frac{\partial D}{\partial T}$ i $\frac{\partial V}{\partial T}$ są to pochodne cząstkowe pod stałym ciśnieniem. Ponieważ ciepło rozcieńczania wyraża się zazwyczaj w odniesieniu do mola elektrolitu, więc całkowita liczba jonów rodzaju i $N_i = N\nu_i$, gdzie N oznacza liczbę Avogadra, a ν_i — liczbę jonów rodzaju i, które powstają podczas dysocjacji jednej cząsteczki elektrolitu. Wyrażenie $\Sigma N_i z_i^2$ w równaniu (126) można więc zastąpić przez $N\Sigma \nu_i z_i^2$; otrzymamy wtedy

$$\Delta H_{c\to 0} = \frac{N\varepsilon^2\varkappa}{2D}\sum \nu_i z_i^2 f(T, D, V), \qquad (127)$$

gdzie $f(T,D,V)$ oznacza wyrażenie zawarte w nawiasach w równaniu 126).

Stężenie c_i jonów dowolnego rodzaju wynosi $\nu_i c$, gdzie c wyraża stęże-

nie elektrolitu w molach na litr; siłę jonową można więc wyrazić również w sposób następujący:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} c \sum \nu_i z_i^2.$$

Po podstawieniu $\varkappa$ wyrażonego równaniem (51) otrzymamy

$$\Delta H_{c \to 0} = \frac{N^2 \varepsilon^3 \pi^{\frac{1}{2}}}{D^{\frac{3}{2}} (RT)^{\frac{1}{2}} (1000)^{\frac{1}{2}}} (\sum \nu_i z_i^2)^{\frac{3}{2}} \sqrt{c}\, f(T, D, V) =$$

$$= \frac{5{,}91 \cdot 10^6}{D^{\frac{3}{2}} T^{\frac{1}{2}}} (\sum \nu_i z_i^2)^{\frac{3}{2}} \sqrt{c}\; f(T, D, V) \frac{\text{cal}}{\text{mol}}.$$

W przypadku roztworu wodnego w temperaturze 25°C równanie to przybierze następującą postać:

$$\Delta H_{c \to 0} = 503 \, (\sum \nu_i z_i^2)^{\frac{3}{2}} \sqrt{c}\; f(T, D, V) \frac{\text{cal}}{\text{mol}}. \quad (128)$$

Nie znana jest jednak wystarczająco dokładna wartość współczynnika temperaturowego stałej dielektrycznej wody; biorąc najlepsze z posiadanych wartości w celu obliczenia $f(T, D, V)$ z równania (128) otrzymamy następujące przybliżone wyrażenie:

$$\Delta H_{c \to 0} = -175 (\sum \nu_i z_i^2)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{c},$$

a dla elektrolitu jedno-jednowartościowego w temperaturze 25°C, tj. gdy $z_+ = z_- = 1$ i $\nu_+ = \nu_- = 1$, otrzymamy

$$\Delta H_{c \to 0} = -495 \sqrt{c} \frac{\text{cal}}{\text{mol}}.$$

Z równań tych wynika, że podczas rozcieńczania roztworu elektrolitu powinien następować spadek entalpii. Innymi słowy, zgodnie z teorią międzyjonowego przyciągania, podczas rozcieńczania roztworu elektrolitu ciepło powinno się wydzielać [31]. Całkowite ciepło rozcieńczania powinno być proporcjonalne do pierwiastka kwadratowego ze stężenia, przy czym współczynnik kierunkowy prostej, wyrażającej zależność $\Delta H_{c \to 0}$ od $\sqrt{c}$ powinien wynosić około -500 dla wodnego roztworu jedno-jednowartościowego elektrolitu w temperaturze 25°C. Należy podkreślić, że podane wyżej rozumowanie odnosi się do roztworu rozcieńczonego i w rzeczywistości podany współczynnik kierunkowy wyraża wartość graniczną, którą osiąga się w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim. Dokładne pomiary cał-

kowitego ciepła rozcieńczania trudno jest wykonać, jednak udało się ostatnio większości badaczy otrzymać wyniki zgodne na ogół z przewidywaniami teorii. Dla roztworów rozcieńczonych całkowite ciepło rozcieńczania jest rzeczywiście ujemne, jednak w roztworach o większym stężeniu przybiera ono wartość dodatnią, to znaczy, że wtedy ciepło jest podczas rozcieńczania pochłaniane.

Wartość współczynnika kierunkowego prostej wyrażającej zależność $\Delta H_{c\to 0}$ od $\sqrt{c}$, stwierdzona doświadczalnie dla szeregu jedno-jednowartościowych elektrolitów, wynosi w przybliżeniu około -500; im większe efektywne rozmiary jonu w roztworze, tym lepsza jest zgodność między wynikami doświadczeń i wnioskami z teorii przyciągania międzyjonowego. Jeżeli uwzględnić efektywne rozmiary jonów, stosując metodę Debye'a—Hückela albo Gronwalla, La Mera i Sandveda, to otrzymuje się zadowalającą zgodność danych doświadczalnych z teoretycznymi, nawet w roztworach o znacznych stężeniach [32].

Zgodnie z równaniem (128) graniczny współczynnik kierunkowy prostej, wyrażającej zależność $\Delta H_{c\to 0}$ od $\sqrt{c}$, powinien dla różnych elektrolitów ulegać zmianom proporcjonalnie do czynnika $(\sum \nu_i z_i^2)^{\frac{3}{2}}$; dane doświadczalne, otrzymane dla szeregu jedno-dwuwartościowych i dwu-jednowartościowych elektrolitów, wykazują słuszność tego wniosku. Mimo że dane doświadczalne dotyczące całkowitego ciepła rozcieńczania na ogół potwierdzają teorię, wykazują one jednak pewne odchylenia od wartości, wynikających z teorii przyciągania międzyjonowego, zwłaszcza w przypadku roztworów niewodnych. Należy tu jednak zauważyć, że porównanie doświadczalnych i teoretycznych wartości ciepła rozcieńczania jest bardzo niedokładnym sposobem sprawdzenia teorii i wpływ takich czynników, jak rozmiar jonów, niecałkowita dysocjacja i wzajemne oddziaływanie jonów i rozpuszczalnika, odgrywa tu większą rolę niż w przypadku współczynników aktywności.

Zadania

1. Gęstość 0,1n roztworu KJ w alkoholu etylowym w temperaturze 17°C wynosi 0,8014, a gęstość czystego rozpuszczalnika 0,7919. Obliczyć stosunek trzech współczynników aktywności f_x, f_c i f_m w roztworze.

2. Porównać molarności i siły jonowe jedno-jedno-, jedno-dwu-, dwu-dwu- i jedno-trójwartościowych elektrolitów w roztworach o molarności m.

3. Wyrazić graficznie zależność $-\lg f_{\pm}$ od $\sqrt{\mu}$ dla wartości siły jonowej 0,01, 0,1, 0,5 i 1,0 jedno-jednowartościowego elektrolitu. Należy założyć, że średnia odległość

największego zbliżenia jonów a jest równa zeru albo 1, 2, 4 i 8 Å. Zbadać (jakościowo) wpływ wzrostu wartościowości jonów.

U w a g a : do wyrażenia zależności $\lg f_{\pm}$ od $\sqrt{\mu}$ należy skorzystać z danych tablicy 35 dla stałych Debye'a—Hückela A i B w temperaturze 25°C.

4. Obliczyć stałe Debye'a—Hückela A i B w przypadku alkoholu etylowego w temperaturze 25°C przyjmując, że stała dielektryczna wynosi 24,3.

5. Korzystając z wyników poprzedniego zadania oraz ze znanych wartości A i B dla wody, obliczyć przybliżone wartości współczynników aktywności jedno-jedno-, jedno-dwu- i dwu-dwuwartościowych elektrolitów w temperaturze 25°C w wodzie i w alkoholu etylowym, gdy siła jonowa wynosi 0,1 i 0,01. Przeciętną średnicę jonów można przyjąć we wszystkich wypadkach za równą 3 Å.

6. Otrzymano następujące wartości [33] średnich współczynników aktywności chlorku potasowego.

c	f	c	f
0,005	0,9274	0,04	0,8320
0,01	0,9024	0,06	0,8070
0,02	0,8702	0,08	0,7872
0,03	0,8492	0,10	0,7718

Wyrazić graficznie zależność $\frac{\sqrt{\mu}}{\lg f}$ od $\sqrt{\mu}$ i znaleźć wartość a, która odpowiadałaby tym danym.

7. Oznaczono [34] rozpuszczalność jodanu srebra w czystej wodzie i w obecności różnych ilości azotanu potasowego w temperaturze 25°C. Rozpuszczalność tej soli wynosi $1{,}771 \cdot 10^{-4}$ mola na litr w czystej wodzie; w roztworach azotanu potasowego otrzymano następujące wyniki w molach na litr:

KNO_3	$AgJO_3$	KNO_3	$AgJO_3$
$0{,}1301 \cdot 10^{-2}$	$1{,}823 \cdot 10^{-4}$	$1{,}410 \cdot 10^{-2}$	$1{,}999 \cdot 10^{-4}$
$0{,}3252 \cdot 10^{-2}$	$1{,}870 \cdot 10^{-4}$	$7{,}050 \cdot 10^{-2}$	$2{,}301 \cdot 10^{-4}$
$0{,}6503 \cdot 10^{-2}$	$1{,}914 \cdot 10^{-4}$	$19{,}98 \cdot 10^{-2}$	$2{,}665 \cdot 10^{-4}$

Obliczyć współczynniki aktywności jodanu srebra w różnych roztworach i wyrazić graficznie zależność wartości $-\lg f$ od $\sqrt{\mu}$ w celu określenia, w jakim stopniu otrzymane wyniki są zgodne z granicznym prawem Debye'a—Hückela. Określić, jaką wartość powinna mieć przeciętna średnica jonów, aby znikły odchylenia od tego prawa w przypadku znacznych stężeń.

8. Korzystając z wyników przytoczonych w zadaniu 7 (rozdział III) oraz z wartości współczynników aktywności obliczonych z granicznego prawa Debye'a—Hückela obliczyć stałą dysocjacji kwasu α-krotonowego.

9. Stosując metodę Fuossa i Krausa, opisaną na str. 201, obliczyć Λ_0 i K w tem-

peraturze 25°C w przypadku roztworu chlorowodoru w mieszaninie dwuoksanu z wodą, zawierającej 70% dwuoksanu. Do obliczeń wykorzystać dane Owena i Watersa [35], dotyczące przewodnictwa równoważnikowego

$\sqrt{c}\cdot 10^2$	1,160	2,037	2,420	2,888	3,919
Λ, $\Omega^{-1}cm^2$ . . .	89,14	85,20	83,26	81,45	77,20

Stała dielektryczna rozpuszczalnika wynosi 17,7, a jego lepkość 0,0192 puaza. Potrzebne wartości funkcji $F(x)$ można znaleźć w pracy Fuossa [36].

10. Znając wartość K z poprzedniego zadania obliczyć wartość przeciętnej średnicy jonów (a) chlorowodoru w danym rozpuszczalniku. Dla rozwiązania zadania należy zastosować równanie (79) i tablice wartości $Q(b)$ podane przez Fuossa i Krausa [37].

11. Dla określenia wzoru zespolonego jonu aminosrebrowego srebra $Ag_q(NH_3)$ Bodländer i Fittig [38] zmierzyli rozpuszczalność (S) chlorku srebra w roztworach wodnych amoniaku o różnych stężeniach amoniaku c_{NH_3}, przy czym otrzymali następujące wyniki:

c_{NH_3}	0,1006	0,2084	0,2947	0,4881
$S\cdot 10^3$	5,164	11,37	15,88	25,58

W różnych stężeniach c_{KCl} rozpuszczalność S chlorku srebra w 0,75m roztworze amoniaku wynosiła

c_{KCl}	0,0102	0,0255	0,0511
S	0,0439	0,0387	0,0333

Jaki wzór należy przypisać jonowi aminosrebrowemu?

Literatura

1. Lewis, Randall, Thermodynamics and the Free Energy of Substances, 1923, rozdział IV; Glasstone, Text-book of Physical Chemistry, 1940, rozdział III.
2. Lewis, Randall, *J.Am.Chem.Soc.* **43**, 1112 (1921); Lewis, Randall, Thermodynamics and the Free Energy of Substances, 1923, rozdziały XXII—XXVIII; Glasstone, Text-book of Physical Chemistry, 1940, rozdział IX.
3. Robinson, Harned, *Chem. Revs.* **28**, 419 (1941).
4. Lewis, Randall, *J.Am.Chem.Soc.* **43**, 1112 (1921).
5. Debye, Hückel, *Physik. Z.* **24**, 185, 334 (1923); **25**, 97 (1924); La Mer, *Trans. Electrochem. Soc.* **51**, 507 (1927); Falkenhagen, Electrolytes, 1934; Williams, *Chem. Revs.* **8**, 303 (1931); Schingnitz, *Z. Elektrochem.* **36**, 861 (1930).
6. Debye, Hückel, *Physik. Z.* **24**, 185 (1923).
7. Hückel, *Physik. Z.* **26**, 93 (1925); Butler, *J.Phys.Chem.* **33**, 1015 (1929), Scatchard, *Physik. Z.* **33**, 22 (1932).

8. Brönsted, *J.Am.Chem.Soc.* **44**, 938 (1922); Brönsted, La Mer, *J.Am. Chem.Soc.* **46**, 555 (1924).
9. Lewis, Linhart, *J.Am.Chem.Soc.* **41**, 1951 (1919).
10. Harned i in., *J.Am.Chem.Soc.* **61**, 49 (1939).
11. Saxton, Smith, *J.Am.Chem.Soc.* **54**, 2626 (1932); Webb, *J.Am.Chem.Soc.* **48**, 2263 (1926).
12. Schreiner, Frivold, *Z.physik.Chem.* **124**, 1 (1926).
13. Gronwall, La Mer, Sandved, *Physik. Z.* **29**, 358 (1928); La Mer, Gronwall, Greiff, *J.Phys.Chem.* **35**, 2345 (1931).
14. La Mer i in., *J.Phys.Chem.* **35**, 1953 (1931); **40**, 287 (1936); *J.Am.Chem.Soc.* **53**, 2040, 4333 (1931); **54**, 2763 (1932); **56**, 544 (1934); Partington i in., *Trans. Faraday Soc.* **30**, 1134 (1934); *Phil.Mag.* **22**, 857 (1936).
15. Bjerrum, *K. Danske Vidensk. Selsk. Mat.-fys. Medd.* **7**, No 9 (1926); Fuoss, Kraus, *J.Am.Chem.Soc.* **55**, 1019 (1933); Fuoss, *Trans. Faraday Soc.* **30**, 967 (1934); *Chem.Revs.* **17**, 227 (1935).
16. Fuoss, Kraus, *J.Am.Chem.Soc.* **55**, 1019 (1933).
17. Fuoss, Kraus, *J.Am.Chem.Soc.* **55**, 2387 (1933); Fuoss, *J.Am.Chem.Soc.* **57**, 2604 (1935); *Chem. Revs.* **17**, 227 (1935); Kraus, *J. Franklin Inst.* 225, 687 (1938); *Science* **90**, 281 (1939).
18. Fuoss, Kraus, *J.Am.Chem.Soc.* **55**, 2387 (1933).
19. Gross, Halpern, *J.Chem.Phys.* **2**, 188 (1934); Fuoss, Kraus, *J.Chem. Phys.* **2**, 386 (1934).
20. MacInnes, Shedlovsky, *J.Am.Chem.Soc.* **54**, 1429 (1932); MacInnes, *J. Franklin Inst.* **225**, 661 (1938).
21. MacInnes, Shedlovsky, *J.Am.Chem.Soc.* **57**, 1705 (1935); Saxton i in., *J.Am.Chem.Soc.* **55**, 3638 (1933); **56**, 1918 (1934); **59**, 1048 (1937); Brockman, Kilpatrick, *J.Am.Chem.Soc.* **56**, 1483 (1934); Martin, Tartar, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2672 (1937); Belcher, *J.Am.Chem.Soc.* **60**, 2744 (1938); MacInnes, The Principles of Electrochemistry, 1939, rozdział 19.
22. Davies i in., *Trans. Faraday Soc.* **23**, 351 (1927); **26**, 592 (1930); **27**, 621 (1931); **28**, 609 (1932); Davies, The Conductivity of Solutions, 1933, rozdział IX.
23. Fuoss, Kraus, *J.Am.Chem.Soc.* **55**, 476 (1933); Fuoss, *J.Am.Chem.Soc.* **57**, 488 (1935); *Trans. Faraday Soc.* **32**, 594 (1936).
24. Kraus, Fuoss i in., *Trans. Faraday Soc.* **31**, 749 (1935); **32**, 594 (1936); *J.Am. Chem.Soc.* **58**, 255 (1936); **61**, 294 (1939); **62**, 506, 2237 (1940); Owen, Waters, *J.Am.Chem.Soc.* **60**, 2371 (1938); MacInnes, The Principles of Electrochemistry, 1939, rozdział 19.
25. Creighton, Ward, *J.Am.Chem.Soc.* **37**, 2333 (1915).
26. Edmonds, Birnbaum, *J.Am.Chem.Soc.* **62**, 2367 (1940); Lanford, Kiehl, *J.Am.Chem.Soc.* **63**, 667 (1941).
27. Lewis, Randall, *J.Am. Chem. Soc.* **43**, 1112 (1921); Blagden, Davies, *J. Chem.Soc.* 949 (1930); Davies, *J.Chem.Soc.* 2410, 2421 (1930); MacDougall, Hoffman, *J.Phys.Chem.* **40**, 317 (1936); Pearce, Oelke, *J.Phys.Chem.* **42**, 95 (1938); Kolthoff, Lingane, *J.Phys.Chem.* **42**, 133 (1938).
28. Brönsted, La Mer, *J.Am.Chem.Soc.* **46**, 555 (1924); La Mer, King, Mason, *J.Am.Chem.Soc.* **49**, 363 (1927).
29. La Mer, Cook, *J.Am.Chem.Soc.* **51**, 2622 (1929); La Mer, Goldman, *J.Am.Chem.Soc.* **51**, 2632 (1929); Neuman, *J.Am.Chem.Soc.* **54**, 2195 (1933).
30. Baxter, *J.Am.Chem.Soc.* **48**, 626 (1926); Williams, *J.Am.Chem.Soc.* **51**, 1112

(1929); Hansen, Williams, *J.Am.Chem.Soc.* **52**, 2759 (1930); Scholl Hutchison, Chandlee, *J.Am.Chem.Soc.* **55**, 3081 (1933); Seward, *J.Am. Chem.Soc.* **56**, 2610 (1934); Anhorn, Hunt, *J.Phys.Chem.* **45**, 351 (1941).

31. Bjerrum, *Z.physik.Chem.* **119**, 145 (1926); Gatty, *Phil.Mag.* **11**, 1082 (1931); **18**, 46 (1934); Scatchard, *J.Am.Chem.Soc.* **53**, 2037 (1931); Falkenhagen, Electrolytes, 1934.
32. Lange, Robinson, *Chem. Revs.* 9, 89 (1931); Falkenhagen, Electrolytes, 1934; Wolfenden, *Ann. Rep. Chem.Soc.* **29**, 29 (1932); Bell, *Ann.Rep. Chem.Soc.* **31**, 58 (1934); Robinson i in., *J.Am.Chem.Soc.* **56**, 2312, 2637 (1934); **63**, 958 (1941); Sturtevant, *J.Am.Chem.Soc.* **62**, 2171 (1940).
33. MacInnes, Shedlovsky, *J.Am.Chem.Soc.* **59**, 503 (1937).
34. Kolthoff, Lingane, *J.Phys.Chem.* **42**, 133 (1938).
35. Owen, Waters, *J.Am.Chem.Soc.* **60**, 2371 (1938).
36. Fuoss, *J.Am.Chem.Soc.* **57**, 488 (1935).
37. Fuoss, Kraus, *J.Am.Chem.Soc.* **55**, 1019 (1933).
38. Bodländer, Fittig, *Z.physik.Chem.* **39**, 597 (1902).

ROZDZIAŁ VI

OGNIWA ODWRACALNE

Ogniwa chemiczne i ogniwa stężeniowe. *Ogniwo galwaniczne* składa się zasadniczo z dwu elektrod tworzących taki układ, że gdy elektrody te zostaną połączone przewodnikiem, np. drutem metalowym, to popłynie przezeń prąd elektryczny. Każda z elektrod* składa się ze stykających się z sobą przewodników: jonowego i elektronowego (por. str. 15). Na granicy rozdziału tych dwóch faz występuje różnica potencjałów, zwana *potencjałem elektrody.* Jeżeli w ogniwie nie ma żadnej innej różnicy potencjałów, to przyjmuje się, że SEM tego ogniwa jest równa sumie algebraicznej potencjałów obu elektrod. Podczas pracy ogniwa na każdej elektrodzie zachodzi reakcja elektrochemiczna, a energia tych reakcji jest źródłem energii elektrycznej układu. W wielu ogniwach zachodzi pewna sumaryczna reakcja chemiczna, która jest wynikiem wszystkich procesów zachodzących w układzie; takie ogniwa noszą nazwę *chemicznych* w odróżnieniu od ogniw, w których s u m a r y c z n i e nie zachodzi żadna reakcja chemiczna. W ogniwach „niechemicznych" reakcja zachodząca na jednej z elektrod jest odwrotna w stosunku do reakcji zachodzącej na drugiej elektrodzie; mimo to w takim ogniwie może zachodzić pewna sumaryczna zmiana ilości energii z powodu różnicy stężeń substancji reagujących, znajdujących się przy obu elektrodach. Takie źródła SEM noszą nazwę *ogniw stężeniowych,* a energia elektryczna pojawia się w nich na skutek zmiany ilości energii towarzyszącej przeniesieniu substancji z ośrodka o pewnym stężeniu substancji reagującej do ośrodka o innym stężeniu.

Ogniwa nieodwracalne i odwracalne. Oprócz wspomnianego już podziału, ogniwa galwaniczne można ogólnie podzielić jeszcze inaczej na dwie klasy: 1) ogniwa, w których reakcja chemiczna zachodzi na elektrodach nawet wtedy, gdy nie występuje przepływ prądu elektrycznego i 2) ogniwa, w których reakcja zachodzi dopiero po połączeniu elektrod przewodnikiem, przy czym w obwodzie płynie wtedy prąd elektryczny.

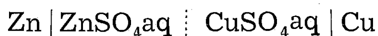
---

* Synonimem tak zdefiniowanej elektrody jest w języku polskim nazwa „półogniwo" (przyp. red. wydania polskiego).

Przykładem ogniw pierwszej z opisanych klas może być proste ogniwo, złożone z elektrod cynkowej i miedzianej, zanurzonych w roztworze rozcieńczonego kwasu siarkowego


$$Zn \mid \text{rozcieńczony } H_2SO_4 \mid Cu;$$

elektroda cynkowa samorzutnie reaguje z kwasem, nawet jeżeli prąd nie płynie przez obwód. Układy tego rodzaju są zawsze *nieodwracalne* w sensie termodynamicznym, ponieważ warunkiem odwracalności termodynamicznej jest stan równowagi w każdym etapie, a samorzutne rozpuszczanie się wskazuje na to, że rozpatrywany układ nie jest w stanie równowagi. Natomiast w ogniwie Daniella, składającym się z elektrody cynkowej, zanurzonej w rozworze siarczanu cynkowego, i elektrody miedzianej — w roztworze siarczanu miedziowego


$$Zn \mid ZnSO_4aq \,\vdots\, CuSO_4aq \mid Cu$$

(oba roztwory są zazwyczaj rozdzielone porowatą przeponą), żaden z metali nie ulega zmianom chemicznym, dopóki obwód jest otwarty i prąd nie płynie*. W takim ogniwie zgodnie z prawem Faradaya ilość substancji, ulegająca reakcji chemicznej, jest proporcjonalna do ilości przepływającej elektryczności. Liczne, lecz niekoniecznie wszystkie typy ogniw drugiej klasy są termodynamicznie odwracalne, a ich odwracalność można udowodnić w sposób następujący: jeżeli ogniwo badane jest połączone z zewnętrznym źródłem SEM, które tak dobrano, aby dokładnie zrównoważyć SEM ogniwa badanego, tzn. tak aby prąd nie płynął, wtedy w ogniwie badanym nie powinna zachodzić żadna reakcja chemiczna. Jeżeli jednak zewnętrzną SEM zmniejszymy o nieskończenie małą wartość, to przez obwód zacznie płynąć prąd i na elektrodach powinny zachodzić reakcje chemiczne, przy czym ilości reagujących substancji powinny być proporcjonalne do ilości przepływającej elektryczności. W przypadku zwiększenia zewnętrznej SEM o niewielką wartość i prąd, i reakcja w ogniwie powinny mieć kierunek odwrotny. Wspomniane poprzednio ogniwo Daniella czyni zadość tym wymaganiom i może być nazwane *ogniwem odwracalnym*. Należy zauważyć, że ogniwa galwaniczne mogą pracować odwracalnie jedynie wtedy, gdy prądy płynące są nieskończenie małe i układ w istocie jest zawsze w stanie równowagi. Jeżeli prądy płynące są duże, to na skutek małej stosunkowo szybkości

* Granice faz (metalu i roztworu elektrolitu) oznacza się zwykle liniami pionowymi. Granice między dwoma mieszającymi się roztworami (zetknięcie cieczy) są w tej książce oznaczone linią przerywaną (przyp. red. wydania rosyjskiego).

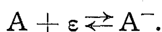
dyfuzji powstają gradienty stężeń i nie można już uważać, że ogniwo znajduje się w stanie równowagi.

Elektrody odwracalne. Elektrody, tworzące ogniwo odwracalne, powinny same również być odwracalne. Znamy szereg typów takich elektrod. Najprostsze, zwane niekiedy „elektrodami pierwszego rodzaju", składają się z metalu, zanurzonego w roztworze zawierającym jony tego metalu, np. cynk w roztworze siarczanu cynkowego. Do tej kategorii można zaliczyć elektrodę wodorową, tlenową i elektrody chlorowcowe, znajdujące się odpowiednio w roztworach jonów wodorowych, wodorotlenowych lub chlorowcowych. Ponieważ materiał elektrody jest wtedy nieprzewodnikiem, często gazem, połączenie elektryczne następuje za pośrednictwem silnie rozdrobnionej platyny lub innego nieczynnego chemicznie metalu, który szybko osiąga równowagę z wodorem, tlenem itp. Elektrody pierwszego rodzaju są odwracalne względem jonów materiału elektrody, np. metalu, wodoru, tlenu lub chlorowca; reakcję zachodzącą w przypadku, gdy materiałem elektrody jest metal M lub wodór, można by podać w następujący sposób:



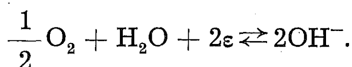
$$M \rightleftarrows M^+ + \varepsilon,$$

przy czym kierunek reakcji zależy od kierunku przepływu prądu. Jeżeli substancją elektrodową jest niemetal, to odpowiednią reakcją jest



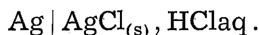
$$A + \varepsilon \rightleftarrows A^-.$$

W przypadku elektrody tlenowej, która jest teoretycznie odwracalna względem jonów wodorotlenowych, reakcję można napisać w następujący sposób:



$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2\varepsilon \rightleftarrows 2OH^-.$$

„Elektrody drugiego rodzaju" składają się z metalu, trudno rozpuszczalnej soli tego metalu i roztworu dobrze rozpuszczalnej soli o tym samym anionie co sól trudno rozpuszczalna. Znanym przykładem elektrod tego typu jest elektroda chlorosrebrna, składająca się ze srebra, stałego chlorku srebra i roztworu rozpuszczalnego chlorku, np. roztworu kwasu chlorowodorowego

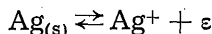


$$Ag \mid AgCl_{(s)}, HClaq.$$

Elektrody te zachowują się jak gdyby były odwracalne względem wspólnego anionu, np. jonu chlorowego, w podanej poprzednio elektrodzie. Reakcja elektrodowa polega albo na przejściu metalu elektrody w postaci jonów do roztworu i reakcji tych jonów z anionami elektrolitu, w której

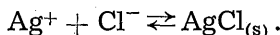
tworzy się sól nierozpuszczalna*, albo na procesie biegnącym w kierunku przeciwnym.

A więc dla elektrody Ag | AgCl po etapie



$$Ag_{(s)} \rightleftarrows Ag^+ + \varepsilon$$

następuje



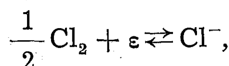
$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl_{(s)}.$$

Reakcja sumaryczna, napisana dla wygody odwrotnie, jest następująca:



$$AgCl_{(s)} + \varepsilon \rightleftarrows Ag_{(s)} + Cl^-.$$

Reakcja ta jest w istocie równoważna reakcji zachodzącej na gazowej elektrodzie chlorowej



$$\frac{1}{2} Cl_2 + \varepsilon \rightleftarrows Cl^-,$$

z tą różnicą, że chlorek srebra może być uważany za źródło chloru. Elektroda chlorosrebrna jest rzeczywiście termodynamicznie równoważna elektrodzie chlorowej, na której chlor znajduje się pod ciśnieniem równym prężności dysocjacji chlorku srebra na srebro i chlor w temperaturze doświadczenia.

Układy tego rodzaju mają duże znaczenie w elektrochemii, ponieważ pozwalają na szybkie sporządzenie elektrod odwracalnych względem anionów, np. siarczanów, szczawianów itd., nie tworzących elektrod pierwszego rodzaju. Jeżeli nawet istnieje teoretyczna możliwość wykonania elektrody pierwszego rodzaju, odwracalnej względem anionów, jak np. w przypadku elektrod chlorowcowych, to jednak znacznie wygodniej i korzystniej jest używać elektrod drugiego rodzaju.

W niektórych przypadkach spotyka się elektrody trzeciego rodzaju [1]; składają się one z metalu, jednej z jego trudno rozpuszczalnych soli, drugiej soli trudno rozpuszczalnej** o tym samym anionie i roztworu rozpuszczalnej soli, zawierającej ten sam kation, co druga sól trudno rozpuszczalna, np.



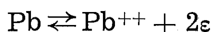
$$Pb \mid PbC_2O_{4(s)},\ CaC_2O_{4(s)},\ CaCl_2aq.$$

W tym przypadku ołów przechodzi do roztworu w postaci jonów ołowia-

* Podany przez autora podział reakcji na takie etapy jest tylko umowny i nie ma nic wspólnego z zagadnieniem mechanizmu reakcji. W rzeczywistości reakcja może iść inną drogą, na przykład przez początkową adsorpcję anionu (przyp. red. wyd. rosyjskiego).

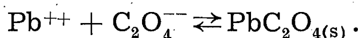
** Rozpuszczalność tej soli powinna być wielokrotnie większa niż soli pierwszej (przyp. red. wydania rosyjskiego).

wych, które łącząc się z jonami $C_2O_4^{--}$ tworzą nierozpuszczalny szczawian ołowiawy



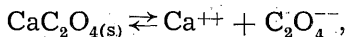
$$Pb \rightleftarrows Pb^{++} + 2\varepsilon$$

i następnie



$$Pb^{++} + C_2O_4^{--} \rightleftarrows PbC_2O_{4(s)}.$$

Na skutek ubytku jonów szczawianowych z roztworu część szczawianu wapniowego przechodzi do roztworu, a ponieważ jego iloczyn rozpuszczalności musi być zachowany, więc



$$CaC_2O_{4(s)} \rightleftarrows Ca^{++} + C_2O_4^{--},$$

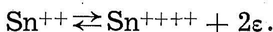
reakcję sumaryczną można wobec tego napisać w następujący sposób:



$$Pb_{(s)} + CaC_2O_{4(s)} \rightleftarrows PbC_2O_{4(s)} + Ca^{++} + 2\varepsilon.$$

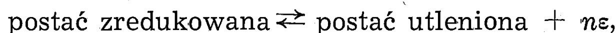
Cały układ zachowuje się więc jak elektroda odwracalna względem jonów wapniowych. Wynik ten jest bardzo interesujący, ponieważ trudno wykonać odwracalną elektrodę wapniową z wapnia metalicznego.

Inny typ elektrody odwracalnej stanowi metal chemicznie odporny, np. platyna lub złoto, zanurzony w roztworze zawierającym jakikolwiek układ utleniająco-redukujący, np. Sn^{++++} i Sn^{++} lub $Fe(CN)_6^{---}$ i $Fe(CN)_6^{----}$. W tym przypadku, podobnie jak i w przypadku elektrody gazowej, metal działa tylko jako przewodnik konieczny do utworzenia połączenia elektrycznego. Na *elektrodzie utleniająco-redukującej* takiego typu zachodzi w zależności od kierunku prądu albo utlenienie postaci zredukowanej, albo redukcja postaci utlenionej, np.



$$Sn^{++} \rightleftarrows Sn^{++++} + 2\varepsilon.$$

Aby taka elektroda mogła pracować odwracalnie i aby reakcja mogła zachodzić w obu kierunkach, odwracalny układ utleniająco-redukujący powinien zawierać o b i e postacie substancji, tj. utlenioną i zredukowaną. Należy zauważyć, że nie ma istotnej różnicy między taką elektrodą utleniająco-redukującą i elektrodami poprzednio opisanymi; np. w układzie utworzonym z metalu M i jego jonów M^+, metal jest postacią zredukowaną, a jego jony postacią utlenioną. Podobnie w przypadku elektrody odwracalnej względem anionów, np. w elektrodzie chlorowej, anion chlorowy jest postacią zredukowaną, a substancja nie naładowana elektrycznie, chlor — postacią utlenioną. We wszystkich tych przypadkach proces elektrodowy można napisać w następujący sposób:



$$\text{postać zredukowana} \rightleftarrows \text{postać utleniona} + n\varepsilon,$$

gdzie n oznacza różnicę liczby elektronów, między postacią zredukowaną i utlenioną. Wygodnie jest jednak wyodrębniać jako oddzielną grupę elektrody, będące układami utleniająco-redukującymi w wąskim rozumieniu tego określenia.

Kierunek prądu i znak ogniwa odwracalnego. Łącząc odpowiednio dwie elektrody odwracalne otrzymuje się ogniwo odwracalne. W ogniwie tym reakcja na jednej z elektrod przebiega tak, że dostarcza elektronów, a na drugiej — je pobiera. Przewodnik metalowy łączący elektrody przenosi elektrony z pierwszej elektrody do drugiej. Wszystkie elektrody odwracalne — jak już wspomniano — wykazują zdolność dostarczania elektronów i pobierania ich z układu. Który z tych dwu procesów zachodzi na danej elektrodzie, tj. czy elektrony pojawiają się na niej, czy też są z niej pobierane — zależy to od kierunku prądu, o którym decyduje natura elektrod tworzących ogniwo. Na przykład elektroda $Ag|AgCl_{(s)}$, KClaq po połączeniu z elektrodą $Zn|ZnSO_4aq$ pobiera elektrony; natomiast ta sama elektroda po połączeniu z elektrodą $Ag|AgNO_3aq$ jest źródłem elektronów w ogniwie.

Ponieważ nie zawsze można przewidzieć, w jakim kierunku będzie płynął prąd w danym obwodzie po połączeniu elektrod na zewnątrz przewodnikiem, więc konieczne było przyjęcie jakiejś konwencji dla określenia SEM ogniwa odwracalnego i zachodzącej w nim reakcji.

Konwencja najczęściej stosowana przez fizykochemików europejskich jest następująca. Wielkość i znak potencjału elektrody wyraża tendencję jonów dodatnich do samorzutnego przejścia z roztworu do metalu. Wielkość i znak SEM ogniwa wyraża tendencję jonów dodatnich do przechodzenia przez roztwór ze strony prawej schematu ogniwa na lewą (lub tendencję jonów ujemnych do przechodzenia w kierunku przeciwnym). Jeżeli SEM ogniwa ma znak minus, to lewa elektroda działa jako źródło elektronów — jest elektrodą ujemną; natomiast prawa elektroda pobiera elektrony — jest elektrodą dodatnią. W przewodniku zewnętrznym prąd płynie wtedy od elektrody prawej do lewej*.

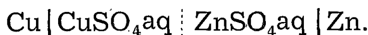
Odwrotną konwencję niż podana stosuje większość fizykochemików w Ameryce i część w Europie. Opiera się ona na propozycji Lewisa i Randalla i prowadzi do przeciwnych znaków potencjałów elektrod i SEM ogniw oraz do innego, odwrotnego, sposobu zapisywania schematu ogniwa**.

---

* Tę właśnie konwencję przyjęto w niniejszym przekładzie polskim (przyp. red. wydania polskiego).

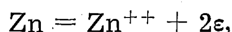
** Ustęp dotyczący obu konwencji opracowano częściowo na podstawie tłumaczenia rosyjskiego (przyp. red. wydania polskiego).

Reakcje zachodzące w ogniwach odwracalnych. Z wielu względów ważna jest znajomość reakcji zachodzącej w ogniwie odwracalnym. W celu ilustracji sposobu określania reakcji w ogniwie rozpatrzymy szereg różnych typów ogniw. Na przykład ogniwo Daniella ma postać



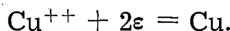
$$Cu \,|\, CuSO_4aq \,\vdots\, ZnSO_4aq \,|\, Zn.$$

Rozpatrując prawą elektrodę jako źródło elektronów, tj. przyjmując SEM za dodatnią według konwencji europejskiej, reakcję zachodzącą na tej elektrodzie można napisać w sposób następujący:



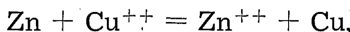
$$Zn = Zn^{++} + 2\varepsilon,$$

podczas gdy na lewej elektrodzie elektrony są pobierane



$$Cu^{++} + 2\varepsilon = Cu.$$

Reakcja sumaryczna może być zatem napisana następująco:



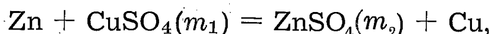
$$Zn + Cu^{++} = Zn^{++} + Cu,$$

a ponieważ w każdym procesie elementarnym biorą udział dwa elektrony, więc podczas reakcji sumarycznej 1 gramoatom cynku reaguje z 1 gramojonem miedzi i towarzyszy temu przepływ przez układ ilości elektryczności wynoszącej dwa faradaye (por. str. 39). Ponieważ jony miedziowe powstają z siarczanu miedziowego, a jony cynkowe wchodzą w skład siarczanu cynkowego, więc reakcję tę pisze się czasem w postaci



$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu.$$

SEM układu zależy od stężenia odpowiednio jonów cynkowych i miedziowych w obu roztworach i dlatego do dokładnego opisu reakcji w ogniwie, co często jest konieczne, należy podać stężenie elektrolitu, np.



$$Zn + CuSO_4(m_1) = ZnSO_4(m_2) + Cu,$$

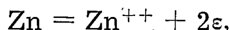
gdzie m_1 i m_2 oznaczają odpowiednie molarności siarczanu miedziowego i cynkowego w ogniwie Daniella.

W ogniwie



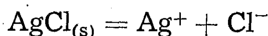
$$Ag \,|\, AgCl_{(s)}, KClaq \,\vdots\, ZnSO_4aq \,|\, Zn$$

reakcja na prawej elektrodzie jest identyczna jak w przykładzie poprzednim, tj.



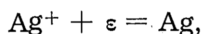
$$Zn = Zn^{++} + 2\varepsilon,$$

natomiast na elektrodzie lewej elektrony są pobierane na skutek procesu, opisanego na str. 224,



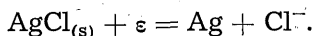
$$AgCl_{(s)} = Ag^{+} + Cl^{-}$$

i



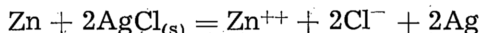
$$Ag^+ + \varepsilon = Ag,$$

przy czym sumarycznie można ująć reakcję w postaci



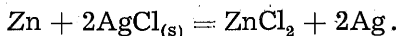
$$AgCl_{(s)} + \varepsilon = Ag + Cl^-.$$

Reakcję sumaryczną, zachodzącą podczas przepływu ilości elektryczności równej dwóm faradayom, można przedstawić następująco:



$$Zn + 2AgCl_{(s)} = Zn^{++} + 2Cl^- + 2Ag$$

albo



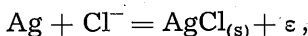
$$Zn + 2AgCl_{(s)} = ZnCl_2 + 2Ag.$$

Szczególnym przypadkiem ogniwa tego typu są układy, w których obie elektrody są z tego samego metalu, np.



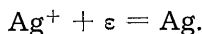
$$Ag \mid AgNO_3aq \vdots KClaq, AgCl_{(s)} \mid Ag.$$

Według przyjętego założenia reakcja biegnąca na elektrodzie prawej danego ogniwa jest przeciwna reakcji na lewej elektrodzie poprzedniego ogniwa, a więc



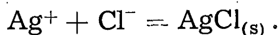
$$Ag + Cl^- = AgCl_{(s)} + \varepsilon,$$

a na elektrodzie lewej danego ogniwa



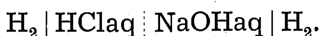
$$Ag^+ + \varepsilon = Ag.$$

Reakcja sumaryczna, zachodząca podczas przepływu jednego faradaya, wyraża się równaniem



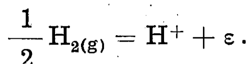
$$Ag^+ + Cl^- = AgCl_{(s)}.$$

Innym typem ogniwa, w którym elektrody są wykonane z tej samej substancji, jest układ dwu elektrod wodorowych:



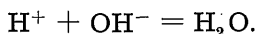
$$H_2 \mid HClaq \vdots NaOHaq \mid H_2.$$

Jeżeli SEM jest dodatnia, na prawej elektrodzie przechodzą do roztworu jony wodorowe, tj.



$$\frac{1}{2} H_{2(g)} = H^+ + \varepsilon.$$

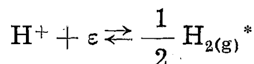
Jony wodorowe reagują jednak natychmiast z jonami wodorotlenowymi w roztworze zasady i tworzy się cząsteczka wody*



$$H^+ + OH^- = H_2O.$$

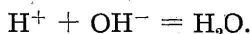
* W roztworach wodnych jony wodorowe istnieją prawdopodobnie w postaci uwodnionej jako $(H_2O)H^+$, czyli H_3O^+, fakt ten jednak nie ma znaczenia dla stechiometrii reakcji elektrodowych w tej postaci, w jakiej podano je wyżej.

Na lewej elektrodzie elektrony są pobierane podczas wyładowywania jonów wodorowych



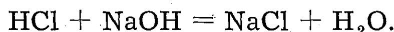
$$H^{+} + \varepsilon \rightleftarrows \frac{1}{2} H_{2(g)}\ {}^{*}$$

i reakcja sumaryczna, zachodząca podczas przepływu jednego faradaya, polega na zobojętnianiu jonów wodorowych przez jony wodorotlenowe



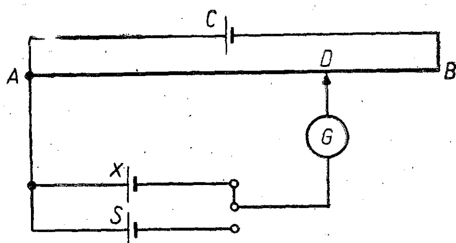
$$H^{+} + OH^{-} = H_2O.$$

Ponieważ źródłem jonów wodorowych jest chlorowodór, a źródłem jonów wodorotlenowych — wodorotlenek sodowy, więc reakcję można napisać również w sposób następujący (por. str. 23):



$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O.$$

Pomiar SEM. Metoda kompensacyjna Poggendorffa opiera się na zasadzie stosowanej ogólnie w pomiarach SEM ogniw galwanicznych; zaleta tej metody polega na tym, że można w ten sposób określić SEM „ogniwa otwartego", czyli SEM ogniwa, gdy nie wytwarza ono prądu. Jak już wspomniano, można oczekiwać, że ogniwo pracuje odwracalnie jedynie wtedy, gdy płynie przez nie prąd nieskończenie słaby. Ogniwo otwarte jest zatem doskonałym obiektem do pomiaru tej wartości SEM, która by odpowiadała danemu ogniwu, gdyby pracowało ono odwracalnie.

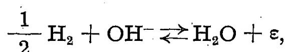


60. Schemat pomiaru SEM metodą kompensacyjną.

Na rysunku 60 podano schemat przyrządu do pomiaru SEM, który nosi nazwę *potencjometru*. Składa się on ze źródła prądu *C*, połączonego z końcami jednorodnego przewodnika *AB* o dużym oporze. Jako źródło prądu używa się zazwyczaj akumulatora o stałej SEM, która musi być większa niż SEM badanego ogniwa. Ogniwo badane *X* łączy się

---

* Ten pogląd na mechanizm jonizacji i wydzielania wodoru w roztworach alkalicznych jest przestarzały. Obecnie uważa się [П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, А. Н. Фрумкин, *ЖФХ* 13, 916 (1939); З. А. Иофа, З. Б. Печковская, *ДАН* 59, 265 (1948)], że proces ten zachodzi w sposób następujący:



$$\frac{1}{2} H_2 + OH^{-} \rightleftarrows H_2O + \varepsilon,$$

tj. bez przejściowego stadium powstawania jonu wodorowego (przyp. red. wydania rosyjskiego).

w punkcie A z takim samym biegunem akumulatora C. Drugą elektrodę ogniwa X łączy się przez galwanometr G z ruchomym stykiem D, który można przesuwać wzdłuż AB. Położenie D dobiera się tak, aby przez galwanometr nie płynął prąd. W tym położeniu spadek potencjału między A i D wytworzony przez akumulator C jest dokładnie kompensowany przez SEM ogniwa X, tj. E_X. Następnie ogniwo X zastępuje się za pomocą odpowiedniego przełącznika ogniwem normalnym S, którego SEM równa E_S jest dokładnie znana, i styk ruchomy przesuwa się do położenia D', w którym osiąga się kompensację. W tym przypadku spadek potencjału między A i D' będzie równy E_S, a ponieważ przyjęto, że przewodnik AB jest jednorodny na całej długości, więc

$$\frac{E_X}{E_S} = \frac{AD}{AD'}, \quad \text{czyli} \quad E_X = \frac{AD}{AD'} \cdot E_S.$$

Na podstawie tego równania można obliczyć SEM badanego ogniwa, ponieważ E_S jest znane, a AD i AD' można zmierzyć.

W najprostszej postaci przewodnik AB może być prostym drutem potencjometrycznym z platyny, stopu platyny z irydem lub innego metalu, odpornego chemicznie; drut ten jest mocno naciągnięty wzdłuż podziałki metrowej. Położenie styku ślizgowego określa się zazwyczaj z dokładnością do 0,5 mm, a więc jeżeli SEM akumulatora C wynosi 2 V, a długość AB — 1 m, to odpowiedni błąd oznaczenia SEM wyniesie 1 mV, tj. 0,001 V. Większą dokładność można osiągnąć stosując drut potencjometryczny o długości paru metrów, nawinięty na walec z łupku. Do dokładniejszych pomiarów drut można zastąpić dwiema opornicami; styk D przymocowuje się w miejscu połączenia opornic. Spadek potencjału wzdłuż AD reguluje się zmieniając opór, przy czym opór sumaryczny zachowuje wartość stałą. Jeżeli R_X oznacza opór AD, gdy włączone jest ogniwo X, i przez galwanometr G nie płynie prąd, to spadek potencjału na AD, równy SEM badanego ogniwa E_X, powinien być proporcjonalny do R_X^*. Następnie jeśli R_S oznacza opór konieczny do skompensowania SEM ogniwa normalnego S, to

$$\frac{E_X}{E_S} = \frac{R_X}{R_S},$$

skąd

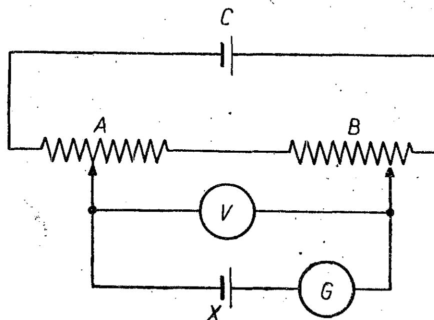
$$E_X = \frac{R_X}{R_S} \cdot E_S.$$

* E_X jest w rzeczywistości równe $E_C \cdot R_X/R$, gdzie E_C oznacza SEM akumulatora C, a R — całkowity opór obu opornic; ponieważ E_C i R są stałe, więc E_X jest proporcjonalne do R_X.

Ponieważ oba te opory są znane, można obliczyć wartość nieznanej SEM. Na ogół opór sumaryczny całego obwodu wynosi w przybliżeniu 10 000 omów, więc jeśli SEM akumulatora wynosi 2 wolty, to każdy om opornic dekadowych odpowiada około 0,2 mV.

Obecnie większość pomiarów SEM wykonuje się za pomocą specjalnych potencjometrów, opartych na zasadzie Poggendorffa. Potencjometry takie składają się zwykle z szeregu cewek oporowych z ruchomym stykiem oraz z drutu ślizgowego do dokładnej regulacji. Do cechowania używa się ogniwa normalnego. Mierzona SEM może być odczytana bezpośrednio z dokładnością do 0,1 mV lub większą.

Do mniej dokładnych pomiarów, np. do prac elektroanalitycznych lub do miareczkowania potencjometrycznego, można posługiwać się metodą uproszczoną. Akumulator *C*, jak przedstawia rysunek 61, jest połączony z dwoma oporami *A* i *B*, zmiennymi w sposób ciągły; jeden z tych oporów służy do regulacji przybliżonej, a drugi do dokładnej. Ogniwo badane umieszcza się w *X* i łączy szeregowo z galwanometrem *G*; miliwoltomierz *V* jest włączony równolegle do zmiennych oporów. Opory te zmienia się tak długo, aż prąd przestaje płynąć przez galwanometr *G*; napięcie odczytane w tym momencie na miliwoltomierzu *V* daje wartość SEM ogniwa.



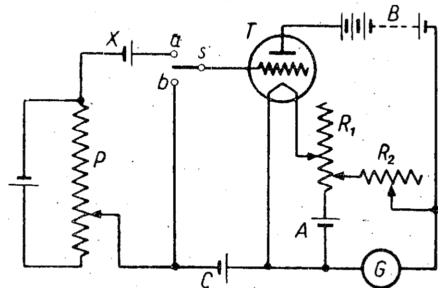
61. Schemat pomiaru SEM za pomocą potencjometru i woltomierza.

Przyrządy zerowe. Najlepszym przyrządem zerowym do dokładnych pomiarów jest wysokoomowy galwanometr lusterkowy o dużej czułości. Jednak do mniej dokładnych pomiarów stosuje się zazwyczaj zwykły galwanometr wskazówkowy. Dawniej szeroko stosowano do tych celów elektrometr kapilarny. Zaletą jego jest to, że nie reaguje on na zaburzenia prądowe i magnetyczne oraz nie ulega uszkodzeniu przy przypadkowym przepływie silniejszego prądu. Elektrometr kapilarny jednak jest znacznie mniej czuły niż większość galwanometrów i może dawać fałszywe wskazania w czasie wilgotnej pogody; z powodu tych oraz innych jeszcze przyczyn ten typ przyrządu zerowego obecnie zarzucono.

Zwykły galwanometr lusterkowy dobrej jakości może wykrywać prąd o natężeniu około 10^{-7}A i dlatego w pomiarach, od których żąda się dokładności 0,1 mV, co jest potrzebne w wielu pracach o niezbyt dużej dokładności, opór układu nie powinien przekraczać 1000 omów. Istnieją specjalne galwanometry o bardzo wysokiej czułości, dające widoczne

wychylenia podczas przepływu prądu o natężeniu 10^{-11} A. Za pomocą takich galwanometrów można mierzyć SEM układów o oporze do $10^7 \Omega$. Do prac badawczych w przypadku dużych oporów używa się elektrometru kwadrantowego, który w rzeczywistości wykazuje różnice potencjałów, a nie prąd. Do oznaczenia punktu kompensacji opracowano jeszcze jedną metodę, opierającą się na szeregowym połączeniu galwanometru balistycznego z kondensatorem. W określonym czasie kondensator jest ładowany przez badane źródło SEM, a następnie wyładowuje się przez galwanometr za pomocą odpowiedniego przełącznika. Gdy SEM badanego układu jest skompensowana, nie obserwuje się żadnych wychyleń galwanometru balistycznego, gdy ogniwo przezeń się wyładowuje.

W pomiarach SEM ogniw o wysokim oporze wewnętrznym używa się dziś potencjometrów lampowych różnych typów [2]. W przyrządach tych korzysta się z działania wzmacniającego lamp elektronowych*. Zasadę działania takiego urządzenia ilustruje schemat przedstawiony na rysunku 62. Na schemacie tym lampę oznaczono literą *T*, a baterię żarzenia, anodową i siatkową, odpowiednio literami *A*, *B* i *C*; R_1 i R_2 oznaczają zmienne opory, a *G* — galwanometr. Ogniwo *X* o nieznanej SEM łączy się, jak pokazano na schemacie, z potencjometrem *P*, z którego można czerpać dowolne napięcie. Za pomocą przełącznika *S* można włączyć potencjometr i ogniwo *X* do obwodu siatki lampy elektronowej. Początkowo przełącznik znajduje się w położeniu *b* i prąd żarzenia można regulować za pomocą oporu R_1 do osiągnięcia maksymalnej czułości lampy. Następnie „prąd kompensujący" źródła *A*, który płynie przez galwanometr w kierunku przeciwnym do kierunku prądu anodowego, zmienia się za pomocą oporu R_2 do chwili otrzymania odpowiedniego odczytu na galwanometrze *G*. Wtedy przełącznik *S* ustawia się w położeniu *a*, co powoduje włączenie w obwód siatki *P*, *X* oraz baterii *C*; nie zmieniając oporów R_1 i R_2, za pomocą potencjometru nastawia się takie wychylenie wskazówki galwanometru, jakie było przedtem. Potencjał siatki lampy



62. Schemat ilustrujący zasadę potencjometru lampowego.

* Przyrządy do pomiarów różnic potencjałów, oparte na układzie lampowym, mają szereg zalet. Są wygodne w pracy i pozwalają na pomiary potencjału przy znikomym poborze prądu dzięki dużemu oporowi omowemu w lampie. Prąd ten płynie między katodą a siatką i nosi nazwę siatkowego. W zależności od konstrukcji lampy prąd siatkowy może wahać się w szerokim zakresie: od 10^{-13} A do 10^{-9} A i wyżej (przyp. red. wydania rosyjskiego).

wtedy jest jednakowy w obu przypadkach; SEM mierzona potencjometrem powinna więc być równa co do wielkości i przeciwna co do znaku SEM badanego ogniwa *X*.

Prosty typ potencjometru lampowego służy doskonale do pomiaru ogniw o niezbyt wysokim oporze, np. 10^7 Ω i mniej, lecz nie daje dokładnych wyników w przypadku układów o wyższych oporach. Mogą istnieć wtedy dwa źródła błędu: po pierwsze, charakterystyki lamp elektronowych zmieniają się wskutek wprowadzenia dużego oporu, tak że dany prąd anodowy nie odpowiada temu samemu potencjałowi siatki; po wtóre, w ogniwie o wysokim oporze powstaje duży spadek potencjału na skutek przepływu prądu siatkowego. W dobrych lampach elektronowych prąd siatkowy może wynosić około 10^{-10} A, a zatem dla obwodów o oporze równym 10^8 omów błąd spowodowany spadkiem potencjału w ogniwie będzie wynosił $10^{-10} \cdot 10^8$, tj. 10^{-2} V. W celu usunięcia tego źródła błędów opracowano szereg mniej lub więcej skomplikowanych metod. W potencjometrach do pomiaru SEM ogniw zawierających elektrodę szklaną (patrz str. 419) stosuje się jedną z najprostszych i najefektywniejszych metod, opartą na zastosowaniu lamp elektronowych specjalnego typu, znanych pod nazwą „lamp elektrometrycznych". Mimo że współczynnik wzmocnienia jest tu zazwyczaj mniejszy niż w zwykłych lampach elektronowych, prąd siatkowy jest bardzo mały i wynosi 10^{-15} A lub jeszcze mniej i charakterystyki takiej lampy nie ulegają zmianom na skutek wprowadzenia dużego oporu do obwodu.

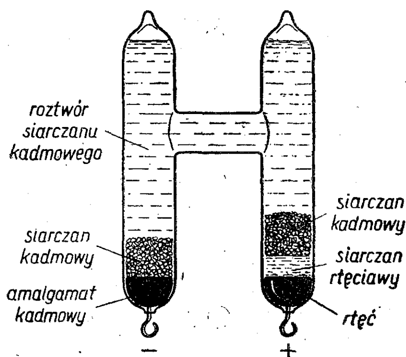
Ogniwo normalne. Zasadniczą cechą charakterystyczną metody kompensacyjnej Poggendorffa pomiaru SEM, jak i wszystkich przyrządów opartych na tej metodzie, jest stosowanie ogniwa normalnego o znanej SEM. Obecnie stosuje się do tego celu *ogniwo normalne Westona;* jest ono w wysokim stopniu odtwarzalne, zachowuje SEM stałą przez długi okres czasu i ma mały współczynnik temperaturowy. Jedną z elektrod tego ogniwa stanowi 12,5%-owy amalgamat kadmu w nasyconym roztworze siarczanu kadmowego ($3CdSO_4 \cdot 8H_2O$), a drugą — rtęć i stały siarczan rtęciawy w tym samym roztworze

$$Hg\,|\,Hg_2SO_{4(s)}, \text{ nasyc. roztwór } 3CdSO_4 \cdot 8H_2O\,|\,12{,}5\% \text{ Cd w rtęci.}$$

Ogniwo Westona, jak to pokazano na rysunku 63, zawarte jest zazwyczaj w rurce o kształcie litery H. W lewej części rurki znajduje się amalgamat kadmowy, a w prawej — rtęć. Amalgamat przykrywa się kryształami $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$, a rtęć — stałym siarczanem rtęciawym i całe ogniwo napełnia się nasyconym roztworem siarczanu kadmowego. SEM ogniwa Westona w woltach międzynarodowych w dowolnej temperaturze wyraża się równaniem

$E_t = 1{,}018300 - 4{,}06 \cdot 10^{-5}(t-20) - 9{,}5 \cdot 10^{-7}(t-20)^2 + 1 \cdot 10^{-8}(t-20)^3$. W temperaturze 20°C SEM ogniwa wynosi 1,01830 V i maleje w temperaturach bliskich 20°C o $4 \cdot 10^{-2}$ mV na stopień*.

Mimo że tak zwane „nasycone" ogniwo Westona, zawierające nasycony roztwór siarczanu kadmowego, jest podstawowym wzorcem w pomiarach SEM, w praktyce laboratoryjnej zalecano używanie innego ogniwa, jako wzorca wtórnego. Takim ogniwem jest „nienasycone" ogniwo Westona, o jeszcze mniejszym współczynniku temperaturowym niż w ogniwie nasyconym. Używane zazwyczaj ogniwo nienasycone zawiera roztwór siarczanu kadmowego, nasycony w temperaturze 4°C, a więc w temperaturze pokojowej roztwór ten jest nienasycony; współczynnik temperaturowy tego ogniwa jest tak mały, że w zwykłych pomiarach można go pominąć i uważać, że SEM tego ogniwa wynosi 1,0186 V [3].



63. Ogniwo normalne Westona.

Pomiary potencjału termodynamicznego i entalpii reakcji w ogniwach odwracalnych. Ponieważ wnioski ilościowe wypływające z drugiej zasady termodynamiki mają zastosowanie głównie do procesów odwracalnych, badanie ogniw odwracalnych ma specjalne znaczenie, gdyż wtedy można stosować do wyników metody termodynamiczne. Jeżeli SEM ogniwa wynosi E woltów i zachodzącemu w nim procesowi towarzyszy przepływ elektryczności równy n faradayów, tj. nF kulombów (F wynosi 96 500 kulombów), to praca, którą może wykonać ogniwo, wynosi nFE woltkulombów, czyli dżuli (por. str. 13). Jeżeli ogniwo jest odwracalne, praca ta jest „pracą maksymalną", a ponieważ pracy elektrycznej nie towarzyszy wykonanie pracy mechanicznej, związanej ze zmianą objętości, więc pracę elektryczną można przyjąć za równą potencjałowi termodynamicznemu reakcji zachodzącej w ogniwie. Przyrost potencjału termodynamicznego podczas procesu jest równy pracy wykonanej przez układ, wyłączając pracę mechaniczną, a zatem

$$\Delta G = -nFE, \qquad (1)$$

gdzie ΔG oznacza potencjał termodynamiczny reakcji zachodzącej w rozpatrywanym ogniwie. Zgodnie z równaniem Gibbsa—Helmholtza, wy-

* W ogniwie Westona elektroda rtęciowa jest oznaczona znakiem +, a amalgamatowa −.

prowadzonym z drugiej zasady termodynamiki w zastosowaniu do procesów odwracalnych,

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p, \tag{2}$$

gdzie ΔH oznacza entalpię reakcji*.

Z równania (1) otrzymamy

$$-nFE = \Delta H - nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \tag{3}$$

skąd

$$\Delta H = -nFE + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -nF\left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p\right]. \tag{4}$$

Z równania (4) wynika, że jeżeli SEM ogniwa odwracalnego, tj. E, i jej współczynnik temperaturowy $\frac{\partial E}{\partial T}$ pod stałym ciśnieniem są znane, to można obliczyć entalpię reakcji zachodzącej w ogniwie.

Niektóre z wyników [4], otrzymanych podczas obliczania entalpii z pomiarów SEM, przytoczono w tablicy 42. Dla porównania w ostatniej kolumnie podano wartości otrzymane z pomiarów termochemicznych.

Tablica 42

Wartości entalpii reakcji otrzymane z pomiarów SEM i pomiarów termochemicznych

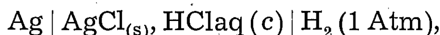
Reakcja w ogniwie	E	Temperatura, °C	$\frac{dE}{dT}\cdot 10^4$	ΔH, kcal	
				z pomiarów SEM	z pomiarów termochem.
$Zn + 2AgCl = ZnCl_2 + 2Ag$	1,015	0	−4,02	−51,99	−52,05
$Cd + PbCl_2 = CdCl_2 + Pb$	0,1880	25	−4,80	−15,25	−14,65
$Ag + \frac{1}{2}Hg_2Cl_2 = AgCl + Hg$	0,0455	25	+3,38	+ 1,275	+ 1,90
$Pb + 2AgCl = PbCl_2 + 2Ag$	0,4900	25	−1,86	−25,17	−24,17

Jak widać z tablicy 42, wartości ΔH otrzymane z pomiarów SEM i z danych termochemicznych wykazują zadowalającą zgodność, szczególnie jeśli wziąć pod uwagę, że błąd $1\cdot 10^{-5}$ w pomiarach współczynników temperaturowych prowadzi do błędu równego około 0,07 kcal w warto-

* Dodatni przyrost entalpii jest równy ilości ciepła pochłanianego podczas reakcji pod stałym ciśnieniem.

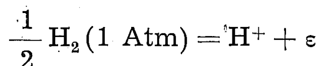
ści ΔH, w temperaturze 298°K. Współczynniki temperaturowe jednak są oznaczone mniej więcej z taką właśnie dokładnością i dlatego można uważać, że entalpie wielu reakcji obliczone z pomiarów SEM są dokładniejsze niż otrzymane na drodze bezpośrednich pomiarów termochemicznych.

Ogniwa stężeniowe: ogniwa bez przenoszenia. Podczas pracy ogniwa



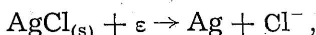
$$\mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{AgCl_{(s)}}, \mathrm{HClaq}\,(c)\,|\,\mathrm{H_2}\,(1\ \mathrm{Atm}),$$

składającego się z elektrody wodorowej i elektrody chlorosrebrnej w kwasie solnym*, na elektrodzie lewej chlorek srebra rozpuszcza się i wydziela się srebro, a na elektrodzie prawej wodór przechodzi do roztworu w postaci jonów wodorowych; wobec tego



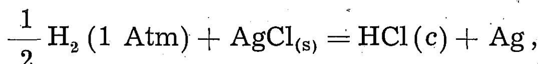
$$\frac{1}{2}\,\mathrm{H_2}\,(1\ \mathrm{Atm}) = \mathrm{H^+} + \varepsilon$$

i



$$\mathrm{AgCl_{(s)}} + \varepsilon \rightarrow \mathrm{Ag} + \mathrm{Cl^-},$$

a więc reakcja sumaryczna wyraża się następującym równaniem:



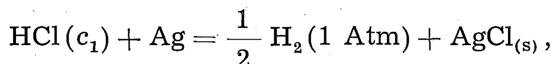
$$\frac{1}{2}\,\mathrm{H_2}\,(1\ \mathrm{Atm}) + \mathrm{AgCl_{(s)}} = \mathrm{HCl}\,(c) + \mathrm{Ag},$$

ponieważ jony wodorowe i chlorowe powstają w kwasie solnym o stężeniu c moli na litr. Jeżeli dwa takie ogniwa, zawierające kwas solny o stężeniach c_1 i c_2 i mające odpowiednio SEM E_1 i E_2, są połączone z sobą przeciwnymi biegunami, powstaje ogniwo



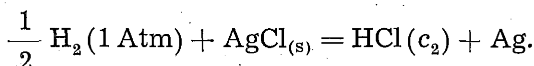
$$\mathrm{H_2}\,(1\ \mathrm{Atm})\,|\,\mathrm{HCl}\,(c_1), \mathrm{AgCl_{(s)}}\,|\,\mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{AgCl_{(s)}}, \mathrm{HCl}\,(c_2)\,|\,\mathrm{H_2}\,(1\ \mathrm{Atm}),$$

którego SEM jest równa $E_1 - E_2$. W lewej części ogniwa — jak już wykazano — przebiega podczas przepływu 1 faradaya reakcja



$$\mathrm{HCl}\,(c_1) + \mathrm{Ag} = \frac{1}{2}\,\mathrm{H_2}\,(1\ \mathrm{Atm}) + \mathrm{AgCl_{(s)}},$$

a w prawej części ogniwa reakcja odwrotna, tj.



$$\frac{1}{2}\,\mathrm{H_2}\,(1\ \mathrm{Atm}) + \mathrm{AgCl_{(s)}} = \mathrm{HCl}\,(c_2) + \mathrm{Ag}.$$

Sumarycznym wynikiem przepływu 1 faradaya przez cały układ jest przeniesienie: 1) wodoru gazowego pod ciśnieniem 1 atmosfery od elektrody skrajnej prawej do skrajnej lewej, 2) stałego chlorku srebra z prawego ogniwa do lewego oraz 3) chlorowodoru z roztworu o stężeniu c_1 do roz-

* Konstrukcję tych elektrod opisano dalej (str. 280).

tworu o stężeniu c_2. Ponieważ potencjały chemiczne wodoru gazowego i stałego AgCl są w obu ogniwach jednakowe, więc zmiana potencjału termodynamicznego ΔG reakcji zachodzi tylko dzięki zmianom potencjału termodynamicznego, towarzyszącym usunięciu 1 mola chlorowodoru, tj. 1 gramojonu wodoru i 1 gramojonu chloru, z roztworu o stężeniu c_1 i przeniesieniu jej do roztworu o stężeniu c_2. Zatem

$$\Delta G = [(\mu_{H^+})_2 - (\mu_{H^+})_1] + [(\mu_{Cl^-})_2 - (\mu_{Cl^-})_1], \tag{5}$$

gdzie μ_{H^+} i μ_{Cl^-} oznaczają potencjały chemiczne jonów wodorowych i chlorowych, a indeksy 1 i 2 odnoszą się do roztworów o stężeniach odpowiednio c_1 i c_2. Przyjmuje się, że ilości roztworów w ogniwach są tak duże, że usunięcie 1 mola HCl z jednego roztworu i przeniesienie jej do drugiego nie wywiera znaczniejszego wpływu na stężenia tych roztworów; zatem potencjał termodynamiczny reakcji jest równy wypadkowej zmianie potencjałów chemicznych.

Wyrażając potencjały chemiczne za pomocą równania (10) na str. 163 otrzymamy:

$$\Delta G = RT \ln \frac{(a_{H^+})_2}{(a_{H^+})_1} + RT \ln \frac{(a_{Cl^-})_2}{(a_{Cl^-})_1} = RT \ln \frac{(a_{H^+})_2 (a_{Cl^-})_2}{(a_{H^+})_1 (a_{Cl^-})_1}, \tag{6}$$

a_{H^+} i a_{Cl^-} oznaczają aktywności odpowiednich jonów. Energia elektryczna, wytwarzana przez ogniwo podczas przepływu 1 faradaya, jest równa EF, gdzie E — jak już podano — jest równe $E_2 - E_1$; ze względu na to, że

$$\Delta G = -EF,$$

z równania (6) wynika, że

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{H^+})_1 (a_{Cl^-})_1}{(a_{H^+})_2 (a_{Cl^-})_2} = \tag{7}$$

$$= \frac{2RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}, \tag{8}$$

gdzie a_1 i a_2 oznaczają średnie aktywności $a_\pm$ chlorowodoru w obu roztworach (por. str. 168). Aktywności można zastąpić iloczynami $m\gamma$ lub cf, wtedy

$$E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{c_1 f_1}{c_2 f_2} \tag{9}$$

albo

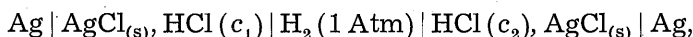
$$E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{m_1 \gamma_1}{m_2 \gamma_2}. \tag{10}$$

Opisane ogniwo nosi nazwę *ogniwa stężeniowego bez przenoszenia,* ponieważ jego SEM zależy od stosunku stężeń obu roztworów i pracy ogniwa nie towarzyszy bezpośrednie przeniesienie elektrolitu z jednego roztworu do drugiego. Przeniesienie, jak już wykazano, odbywa się drogą pośrednią wskutek przebiegu reakcji chemicznych. Ogólnie biorąc, ogniwo stężeniowe bez przenoszenia powstaje wtedy, gdy połączymy dwa proste ogniwa biegunami przeciwnymi z sobą. Elektrody tych ogniw powinny być odwracalne względem kationów i anionów danego elektrolitu; w rozpatrzonym przypadku elektrolitem jest HCl i jedna z elektrod jest odwracalna względem jonów wodorowych, a druga — względem jonów chlorowych.

Jeżeli a_1 oznacza średnią aktywność elektrolitu w lewej części pewnego ogniwa stężeniowego bez przenoszenia, a a_2 — aktywność w prawej części ogniwa, to SEM całego ogniwa można wyrazić równaniem ogólnym

$$E = \pm \frac{\nu}{\nu_\pm} \cdot \frac{RT}{z_\pm F} \ln \frac{a_1}{a_2}, \qquad (11)$$

gdzie ν oznacza całkowitą liczbę jonów, a ν_+ i ν_- — liczbę jonów dodatnich i ujemnych, powstających podczas jonizacji cząsteczki substancji rozpuszczonej; z_+ i z_- oznaczają wartościowość jonu, względem którego elektrody skrajne są odwracalne. Jeżeli jon ten jest dodatni, jak w opisanym układzie, to po prawej stronie należy postawić znak $+$, a jeśli jest on ujemny, jak w ogniwie



$$Ag \,|\, AgCl_{(s)}, HCl\,(c_1) \,|\, H_2\,(1\,Atm) \,|\, HCl\,(c_2), AgCl_{(s)} \,|\, Ag,$$

należy postawić znak $-$.

Ogniwa amalgamatowe. W celu skonstruowania ogniwa stężeniowego bez przenoszenia, w którym elektrolitem jest sól metalu alkalicznego, np. chlorek potasowy, trzeba skonstruować elektrodę odwracalną względem jonów metalu alkalicznego. W tym celu rozpuszcza się metal alkaliczny w rtęci, tworząc rozcieńczony amalgamat metalu, który reaguje z wodą znacznie słabiej niż sam metal. Jednak amalgamat reaguje mimo to z wodą oraz ze śladami tlenu, obecnymi w roztworze. Dlatego powierzchnia elektrody amalgamatowej musi być stale odnawiana, co osiąga się przez zastosowanie strumienia amalgamatu, wypływającego z zakończenia wąskiej rurki. Rysunek 64 przedstawia konstrukcję ogniwa

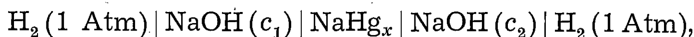


$$Ag \,|\, AgCl_{(s)}, KCl\,(c_1) \,|\, KHg_x \,|\, KCl\,(c_2), AgCl_{(s)} \,|\, Ag,$$

gdzie KHg_x oznacza amalgamat potasu; w zbiorniku A znajduje się rozcieńczony amalgamat, wypływający powoli przez kapilary B_1 i B_2. Literami C_1 i C_2 oznaczono [5] elektrody srebrne, pokryte chlorkiem srebra (patrz str. 281). Roztwory chlorku potasowego o stężeniach c_1 i c_2 po-

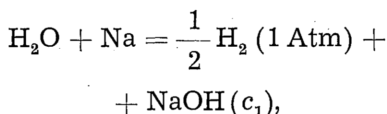
zbawione rozpuszczonego tlenu tak, jak to jest możliwe, wprowadza się do naczynia przez rurki D_1 i D_2. Mimo że przy zachowaniu pewnych ostrożności można otrzymać w danym przypadku wyniki powtarzalne, pomiary w roztworach o stężeniach mniejszych niż 0,1n nie są pewne na skutek reakcji roztworu i metalu alkalicznego.

Ogniwa analgamatowe są używane w badaniu wodorotlenków metali alkalicznych, np.



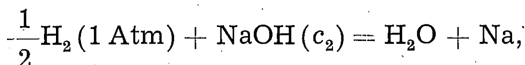
$$H_2\,(1\ \mathrm{Atm})\,|\,NaOH\,(c_1)\,|\,NaHg_x\,|\,NaOH\,(c_2)\,|\,H_2\,(1\ \mathrm{Atm}),$$

gdzie elektroda wodorowa jest odwracalna względem jonów wodorotlenowych, a $c_2 > c_1$. W tym przypadku równanie (11) wyrażające SEM wymaga pewnego przekształcenia, ponieważ reakcja zachodząca w ogniwie zawiera również proces przeniesienia wody. Reakcję biegnącą w lewej części ogniwa podczas przepływu 1 faradaya można wyrazić w sposób następujący:



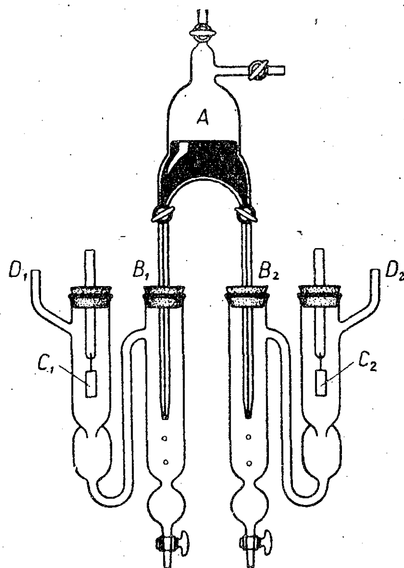
$$H_2O + Na = \frac{1}{2} H_2\,(1\ \mathrm{Atm}) + \\ + NaOH\,(c_1),$$

w prawej zaś części ogniwa



$$\frac{1}{2} H_2\,(1\ \mathrm{Atm}) + NaOH\,(c_2) = H_2O + Na,$$

a zatem proces sumaryczny polega na przeniesieniu 1 mola wodorotlenku sodowego, tj. 1 gramojonu sodu i takiej samej ilości jonów wodorotlenowych, z roztworu o stężeniu c_2 do roztworu o stężeniu c_1, podczas gdy mol wody zostaje przeniesiony w kierunku przeciwnym. Przyrost potencjału termodynamicznego, towarzyszący przejściu przez układ 1 faradaya, wyraża się równaniem



64. Ogniwo stężeniowe z elektrodami amalgamatowymi.

$$\Delta G = [(\mu_{Na^+})_1 - (\mu_{Na^+})_2] + [(\mu_{OH^-})_1 - (\mu_{OH^-})_2] + \\ + [(\mu_{H_2O})_2 - (\mu_{H_2O})_1]\,.$$

Stosując równanie podane na str. 163 dla wyrażenia potencjału chemicznego wody za pomocą prężności jej pary otrzymamy

$$E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(p_{H_2O})_2}{(p_{H_2O})_1}, \qquad (12)$$

gdzie a_1 i a_2 oznaczają średnie aktywności jonów wodorotlenku sodowego odpowiednio dla obu roztworów, a $(p_{H_2O})_1$ i $(p_{H_2O})_2$ — prężności pary wodnej*.

Oznaczanie współczynników aktywności. SEM ogniwa stężeniowego bez przenoszenia wynosi $E_1 - E_2$, gdzie E_1 i E_2 są określone odpowiednio stężeniami elektrolitu c_1 i c_2; zatem dla ogniwa, do którego stosuje się równanie (8), można napisać

$$E_1 - E_2 = \frac{2RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}. \tag{13}$$

Jeżeli w jednym z roztworów, np. w roztworze o stężeniu c_1, aktywność równa jest jedności i SEM, odpowiadająca ogniwu zawierającemu ten roztwór, wynosi E^0, to równanie (13) upraszcza się w sposób następujący:

$$E^0 - E = -\frac{2RT}{F} \ln a. \tag{14}$$

Jeżeli m oznacza molarność roztworu o aktywności a, któremu odpowiada SEM półogniwa wynosząca E, to po dodaniu do obu stron równania (14) wielkości $\frac{2RT}{F} \ln m$ otrzymamy

$$E^0 + \frac{2RT}{F} \ln m - E = -\frac{2RT}{F} \ln \frac{a}{m} = \tag{15}$$

$$= -\frac{2RT}{F} \ln \gamma, \tag{16}$$

gdzie γ oznacza średni współczynnik aktywności elektrolitu w roztworze o molarności m. W celu przejścia od logarytmów naturalnych do dziesiętnych odpowiednie wyrazy należy pomnożyć przez 2,3026. Po podstawieniu wartości liczbowych R, tj. 8,313 J na stopień i stałej Faradaya $F = 96\,500$ C, równanie (16) można przedstawić w sposób następujący:

$$E^0 + 2 \cdot 1{,}9835 \cdot 10^{-4} T \lg m - E = -2 \cdot 1{,}9835 \cdot 10^{-4} T \lg \gamma, \tag{17}$$

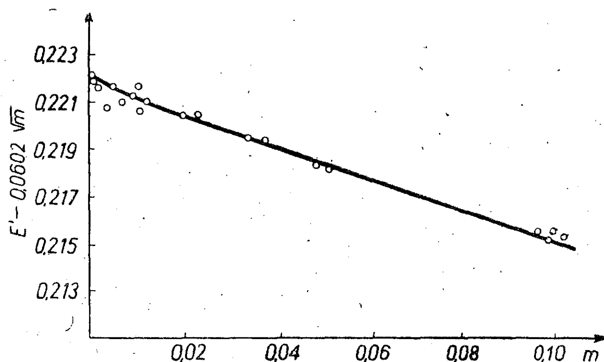
a w temperaturze 25°C

$$E^0 + 0{,}1183 \lg m - E = -0{,}1183 \lg \gamma. \tag{18}$$

Ponieważ E można zmierzyć dla dowolnych molarności m, więc znając E^0 można obliczyć wartość współczynnika γ [6]. W jednej z metod oznaczania wielkości E^0 wykorzystuje się fakt, że w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, tj. gdy $m=0$, współczynnik aktywności γ jest równy

* Elektrodę $H_{(2)g}$ | roztwór wodny NaOH należy rozpatrywać jako odwracalną względem jonów wodorotlenowych.

jedności. W tych warunkach E^0 w temperaturze 25°C będzie równe $E - 0{,}1183 \lg m$. Jeżeli odkładać tę wielkość otrzymaną dla różnych wartości m na osi rzędnych, a na osi odciętych — pewną funkcję molarności, zazwyczaj $\sqrt{m}$, to po ekstrapolacji krzywej do $m = 0$ otrzyma się graniczną wartość E^0. Do otrzymania prawidłowych wyników konieczna jest dokładna znajomość SEM ogniw zawierających roztwory bardzo rozcieńczone. Takie dane jednak nie łatwo jest uzyskać. Dla uniknięcia tej trudności można stosować dwie różne metody ekstrapolacji; w tym miejscu zostanie opisana tylko jedna z tych metod [7].



65. Ekstrapolacja SEM do rozcieńczenia nieskończenie wielkiego.

Na podstawie równania Debye'a—Hückela—Brönsteda (63), str. 179 zależność współczynnika aktywności elektrolitu jedno-jednowartościowego od molarności można wyrazić równaniem

$$\lg \gamma = -A\sqrt{m} + Cm, \tag{19}$$

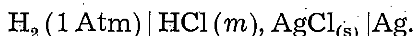
gdzie A jest znanym wyrazem stałym, wynoszącym 0,509 w przypadku wody jako rozpuszczalnika w 25°C. Połączenie tego równania z równaniem (18) daje

$$0{,}1183 \lg m - E - 0{,}0602\sqrt{m} = -E^0 - 0{,}1183Cm$$

i

$$E' - 0{,}0602\sqrt{m} = -E^0 - 0{,}1183Cm,$$

gdzie $E' = 0{,}1183 \lg m - E$. Z równania tego widać, że wielkość $E' - 0{,}0602\sqrt{m}$ zależy liniowo od m i ekstrapolacja odpowiedniego wykresu do $m = 0$ powinna dać wartość E^0. Wykazano, że krzywe doświadczalne (rys. 65) nie mają ściśle liniowego charakteru w przypadku układu



$$H_2\,(1\,\text{Atm})\,|\,HCl\,(m),\,AgCl_{(s)}\,|\,Ag.$$

Niemniej jednak możliwa jest wystarczająco dokładna ekstrapolacja. E^0 tego ogniwa w temperaturze 25°C wynosi −0,2224 V, a zatem w przypadku kwasu solnego

$$-E+0{,}1183\lg m-0{,}2224=0{,}1183\lg\gamma\,.$$

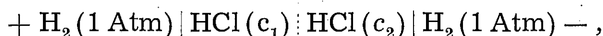
Za pomocą tego równania można więc bezpośrednio otrzymać współczynniki aktywności, korzystając z pomiarów SEM ogniwa o różnych molarnościach kwasu solnego. Tablica 43 ilustruje otrzymane wyniki.

Tablica 43

Średnie współczynniki aktywności kwasu solnego, otrzymane z pomiarów SEM w temperaturze 25°C

m	$-E$	$-E+0{,}1183\lg m$	γ
0,1238	0,34199	0,23466	0,788
0,05391	0,38222	0,23218	0,827
0,02563	0,41824	0,22999	0,863
0,013407	0,44974	0,22820	0,893
0,009138	0,46860	0,22735	0,908
0,005619	0,49257	0,22636	0,926
0,003215	0,52053	0,22562	0,939

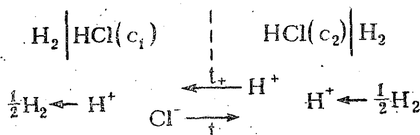
Ogniwa stężeniowe z przenoszeniem. Jeśli doprowadzić do zetknięcia z sobą dwa roztwory o różnych stężeniach tego samego elektrolitu i umieścić w każdym z nich jednakową elektrodę odwracalną względem jednego lub drugiego typu jonów elektrolitu, to powstanie ogniwo stężeniowe z przenoszeniem. Tak np. usunięcie z układu opisanego na str. 236 zespołu $AgCl_{(s)}\,|\,Ag\,|\,AgCl_{(s)}$ prowadzi do powstania nowego ogniwa



$$+\;H_2\,(1\ \mathrm{Atm})\,|\,HCl\,(c_1)\,\vdots\,HCl\,(c_2)\,|\,H_2\,(1\ \mathrm{Atm})\;-\,,$$

w którym stykają się dwa roztwory kwasu solnego i możliwe jest przeniesienie HCl z jednego roztworu do drugiego. Granicę zetknięcia cieczy oznacza się pionową linią przerywaną. Znaki przy elektrodach wskazują, że $c_1 > c_2$. Podczas przepływu 1 faradaya przez układ w prawym półogniwie przechodzi do roztworu 1 gramoatom wodoru, przy czym powstaje 1 gramojon wodoru; w lewym półogniwie wyładuje się taka sama liczba jonów wodorowych, przy czym wydzieli się 1 gramoatom wodoru. Podczas przepływu prądu przez granicę zetknięcia dwu roztworów część gramojonu wodoru t_+ przejdzie w kierunku płynącego prądu, tj. z prawej strony ku lewej, a t_- gramojonu chloru przejdzie w kierunku przeciwnym; t_+ i t_- oznaczają tu liczby przenoszenia odpowiednio jonów wo-

dorowych i chlorowych (patrz rys. 66). Należy zwrócić uwagę, że są to liczby Hittorffa, a nie tzw. prawdziwe liczby przenoszenia (patrz str. 142). Sumarycznym wynikiem przepływu 1 faradaya elektryczności jest przeniesienie z lewej strony na prawą $1-t_+$, tj. t_- części gramojonu wodoru i t_- gramojonu chloru, zatem potencjał termodynamiczny reakcji wynosi



66. Schemat wędrówki jonów w ogniwie stężeniowym z potencjałem dyfuzyjnym.

$$\Delta G = -t_-[(\mu_{H^+})_2 - (\mu_{H^+})_1] + \\ -t_-[(\mu_{Cl^-})_2 - (\mu_{Cl^-})_1]. \tag{20}$$

Ponieważ liczby przenoszenia zmieniają się wraz ze stężeniem, więc wygodnie jest przyjąć założenie, że stężenia roztworów różnią się niewiele, tj. wynoszą odpowiednio c i $c+dc$; wtedy równanie (20) przybiera następującą postać:

$$\Delta G = -t_-(d\mu_{H^+} + d\mu_{Cl^-}) = -t_-(RT\,d\ln a_{H^+} + RT\,d\ln a_{Cl^-}) = \\ = -2t_-RT\,d\ln a, \tag{21}$$

gdzie a oznacza średnią aktywność kwasu solnego w roztworze o stężeniu c, a t — liczbę przenoszenia anionu w roztworze o tym stężeniu. SEM ogniwa, w którym stężenia roztworów różnią się o dc, można wyrazić przez dE, a przyrost potencjału termodynamicznego $-F\,dE$ można przyrównać do prawej strony równania 21, wtedy

$$dE = 2t_-\frac{RT}{F}\,d\ln a. \tag{22}$$

SEM ogniwa stężeniowego zawierającego roztwory o stężeniu c_1 i c_2 i średniej aktywności a_1 i a_2 można odpowiednio obliczyć przez scałkowanie równania (22) w granicach od a_2 do a_1

$$E = \frac{2RT}{F}\int_{a_2}^{a_1} t_-\,d\ln a. \tag{23}$$

W przypadku ogólnym otrzymuje się następujące wyrażenie:

$$E = \pm\frac{\nu}{\nu_\pm}\cdot\frac{RT}{z_\pm F}\int_{a_2}^{a_1} t_\pm\,d\ln a, \tag{24}$$

gdzie ν, $\nu_\pm$ i $z_\pm$ mają te same wartości co poprzednio (patrz str. 238); liczba przenoszenia $t_\pm$ odnosi się do jonu o znaku przeciwnym niż ten jon, względem którego elektrody są odwracalne.

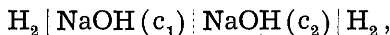
Jeżeli liczbę przenoszenia uważać za stałą w zakresie stężeń od c_1 do c_2, to równanie (24) przybierze postać

$$E = \pm t_{\mp} \frac{\nu}{\nu_{\pm}} \cdot \frac{RT}{z_{\pm} F} \ln \frac{a_1}{a_2}. \tag{25}$$

W konkretnym przypadku ogniwa wodór - kwas solny $\nu = 2$, $\nu_+ = 1$, $z_+ = 1$ elektrody są odwracalne względem jonów dodatnich; wobec tego

$$E = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}. \tag{26}$$

Jeżeli rozpatrywane ogniwo stężeniowe należy do układów takiego typu, w których podczas reakcji woda powstaje lub jest zużywana, jak np.

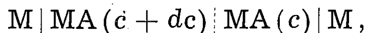


$$H_2 \,|\, NaOH(c_1) \,\vdots\, NaOH(c_2) \,|\, H_2,$$

gdzie podczas przepływu $1F$ mol wody jest przenoszony od c_1 do c_2, należy to uwzględnić w sposób poprzednio wskazany.

Oznaczanie współczynników aktywności za pomocą ogniw z przenoszeniem. Do utworzenia ogniwa bez przenoszenia są potrzebne elektrody odwracalne względem każdego z obu rodzajów jonów badanego elektrolitu; nie zawsze jednak jest to możliwe czy wygodne i dlatego używa się ogniw z przenoszeniem, które wymagają elektrod odwracalnych jedynie względem jednego z rodzajów jonów, np. kationów. Jednak aby można było zastosować takie ogniwo do wyznaczania współczynników aktywności, należy znać dokładne wartości liczb przenoszenia jonów badanego elektrolitu. Wartości te otrzymano w ostatnich latach i w opisanej metodzie oznaczania współczynników aktywności zakłada się, że liczby przenoszenia są znane w pewnym zakresie stężeń [8].

SEM ogniwa typu



$$M \,|\, MA(c + dc) \,\vdots\, MA(c) \,|\, M,$$

gdzie M oznacza metal lub wodór wysyłający kationy do roztworu, można opisać równaniem (22), a ponieważ aktywność a jest równa cf, więc równanie to można przedstawić w następujący sposób:

$$dE = \frac{2RT}{F} t_- (d \ln c + d \ln f),$$

skąd

$$\frac{dE}{t_-} = \frac{2RT}{F} (d \ln c + d \ln f). \tag{27}$$

Aktywność wyraża się w tym przypadku raczej w stężeniach molowych niż w molarnościach, ponieważ liczby przenoszenia są wyrażane w postaci funkcji takiego właśnie stężenia. Opisane postępowanie pozwala na ozna-

czenie współczynników aktywności f, a z ich wartości za pomocą równań podanych na str. 165 można łatwo obliczyć odpowiednie wartości γ.

Liczbę przenoszenia dla dowolnego stężenia można wyrazić w sposób następujący:

$$\frac{1}{t_-} = \frac{1}{t_0} + \delta,$$

gdzie t_0 oznacza liczbę przenoszenia w roztworze o pewnym stężeniu wyjściowym c_0. Po podstawieniu tego wyrażenia do równania (27), pomnożeniu i przekształceniu otrzymamy

$$d \ln f = \frac{F}{2t_0 RT} dE - d \ln c + \frac{F}{2RT} \delta \, dE .$$

Po scałkowaniu w granicach od c_0 do c i przejściu na logarytmy dziesiętne otrzymamy wyrażenie dla $\lg \frac{f}{f_0}$, w którym f_0 i f oznaczają średnie współczynniki aktywności elektrolitu w roztworach o stężeniach c_0 i c

$$\lg \frac{f}{f_0} = \frac{FE}{2{,}303 \cdot 2t_0 RT} - \lg \frac{c}{c_0} + \frac{F}{2{,}303 \cdot 2RT} \int_0^E \delta \, dE . \qquad (28)$$

Pierwsze dwa składniki po prawej stronie równania (28) można obliczyć bezpośrednio z danych doświadczalnych, po wybraniu wartości stężenia c_0, która odpowiada stanowi odniesienia. Trzeci składnik otrzymuje się całkując graficznie zależność δ od E, przy czym wartość δ otrzymuje się z zależności liczb przenoszenia od stężenia.

Za pomocą opisanej metody oblicza się wartość $\lg \frac{f}{f_0}$ i wobec tego współczynnik aktywności f w roztworze o stężeniu c jest wyrażony w pewnej dowolnej skali odniesienia, opartej o f_0 w roztworze o stężeniu c_0. Następnie należy przejść do zwykłego stanu standardowego, tj. do hipotetycznego roztworu doskonałego o stężeniu równym jedności (patrz str. 167). Korzysta się tu z równania Debye'a—Hückela dla jedno-jednowartościowych elektrolitów

$$-\lg f = \frac{A \sqrt{c}}{1 + B' \sqrt{c}}, \qquad (29)$$

gdzie A oznacza znaną stałą Debye'a—Hückela dla rozpuszczalnika w temperaturze doświadczenia, a B' — podstawione zamiast aB — oznacza stałą charakterystyczną dla danego elektrolitu. Wyraz $\lg \frac{f}{f_0}$, tj.

$(\lg f - \lg f_0)$, można przedstawić jako $(\lg f + \alpha)$, gdzie α oznacza stałą, równą $-\lg f_0$; równanie (29) można zatem podać w sposób następujący:

$$\lg \frac{f}{f_0} + A\sqrt{c} = \alpha + B'\left(\alpha - \lg \frac{f}{f_0}\right)\sqrt{c}\,.$$

W przypadku roztworów tak rozcieńczonych, jak tego wymaga równanie (29), wykres zależności $\left[\lg \frac{f}{f_0} + A\sqrt{c}\right]$ od $\left[\alpha - \lg \frac{f}{f_0}\right]\sqrt{c}$ powinien przedstawiać linię prostą, przecinającą oś rzędnych dla wartości α. Wartość α, konieczną do sporządzenia wykresu, otrzymuje się metodą kolejnych przybliżeń. Jeżeli α, które jest równe $-\lg f_0$, jest znane, można obliczyć $\lg f$ dla dowolnego roztworu z otrzymanych uprzednio wartości $\lg \frac{f}{f_0}$. Ze znanych wartości SEM ogniw z przenoszeniem można zatem obliczyć współczynnik aktywności, pod warunkiem że znane są konieczne dane dotyczące liczb przenoszenia.

Oznaczanie liczb przenoszenia. Ponieważ współczynniki aktywności można obliczyć z pomiarów SEM, jeśli znane są liczby przenoszenia, to oczywiście możliwe jest również obliczenie liczb przenoszenia na podstawie pomiarów SEM ogniw z przenoszeniem i bez przenoszenia, zawierających ten sam elektrolit. Równanie (11) wyraża SEM ogniwa stężeniowego bez przenoszenia (E); gdy zaś usunie się elektrody pośrednie, tak aby powstało ogniwo z przenoszeniem, jego SEM oznaczona przez E_t będzie określona równaniem (25), pod warunkiem że liczby przenoszenia można uważać za niezmienne w granicach stężeń roztworów używanych w ogniwach. Po podzieleniu zatem równania (25) przez (11) otrzymamy

$$\frac{E_t}{E} = t_{\pm}, \tag{30}$$

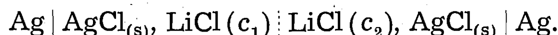
gdzie liczba przenoszenia $t_{\pm}$ odpowiada jonowi ujemnemu, jeżeli elektrody skrajne są odwracalne względem jonu dodatniego; w przypadku przeciwnym $t_{\pm}$ odpowiada jonowi dodatniemu*.

Na przykład, jeżeli rozpatruje się ogniwo amalgamatowe bez przenoszenia



$$\mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{AgCl_{(s)}}, \mathrm{LiCl}\,(c_1)\,|\,\mathrm{LiHg}_x\,|\,\mathrm{LiCl}\,(c_2), \mathrm{AgCl_{(s)}}\,|\,\mathrm{Ag},$$

to odpowiada mu ogniwo z przenoszeniem



$$\mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{AgCl_{(s)}}, \mathrm{LiCl}\,(c_1)\,\vdots\,\mathrm{LiCl}\,(c_2), \mathrm{AgCl_{(s)}}\,|\,\mathrm{Ag}.$$

*Helmholtz w 1878 r. podał metodę oznaczania liczb przenoszenia z pomiarów SEM.

Iloraz SEM tych ogniw jest równy liczbie przenoszenia jonu litowego, tj.

$$\frac{E_t}{E} = t_{Li^+},$$

ponieważ elektrody skrajne, tj. $Ag|AgCl_{(s)}$, LiClaq, są odwracalne względem jonu chlorowego.

Na podstawie równania (30) otrzymuje się średnie wartości liczb przenoszenia w obszarze stężeń od c_1 do c_2; wynik ten nie ma szczególnej wartości, ponieważ liczby przenoszenia ulegają zmianom wskutek zmiany stężenia. Następująca modyfikacja tej metody daje możność oznaczenia liczb przenoszenia, odpowiadających określonym wartościom stężenia. Jeżeli stężenia roztworów są równe c i c + dc, to SEM ogniwa z przenoszeniem można wyrazić za pomocą ogólnego równania (22)

$$dE_t = \pm t_{\mp} \frac{\nu}{\nu_{\pm}} \cdot \frac{RT}{z_{\pm}F} d \ln a,$$

skąd

$$\frac{dE_t}{d \ln a} = \pm t_{\mp} \frac{\nu}{\nu_{\pm}} \cdot \frac{RT}{z_{\pm} F}, \quad (31)$$

gdzie a oznacza średnią aktywność elektrolitu o stężeniu c. SEM odpowiedniego ogniwa bez przenoszenia wynika z równania (11)

$$dE = \pm \frac{\nu}{\nu_{\pm}} \cdot \frac{RT}{z_{\pm} F} d \ln a,$$

skąd

$$\frac{dE}{d \ln a} = \pm \frac{\nu}{\nu_{\pm}} \cdot \frac{RT}{z_{\pm}F}. \quad (32)$$

Z równań (31) i (32) wynika, że

$$\frac{dE_t/d \ln a}{dE/d \ln a} = t_{\mp}$$

albo

$$\frac{dE_t/d \lg a}{dE/\lg a} = t_{\mp}. \quad (33)$$

Przedstawiając graficznie zależność SEM od lg c dla ogniw z przenoszeniem lub bez przenoszenia w przypadku zmiennego stężenia jednego z roztworów i stałego (niedużego) drugiego, np. 0,001 mola na litr, otrzymamy krzywe o współczynnikach kierunkowych odpowiednio równych $\frac{dE_t}{d \lg a}$ i $\frac{dE}{d \lg a}$. Symbol a oznacza tu aktywność roztworu o zmiennym

stężeniu. Liczbę przenoszenia odpowiedniego jonu można zatem znaleźć dla dowolnego stężenia z wartości stosunku (33) dla $\lg a$, który odpowiada temu stężeniu. Wartości aktywności w roztworach o różnych stężeniach, konieczne dla znalezienia wartości $\lg a$, należy oznaczyć niezależnie z pomiarów SEM lub innymi metodami.

Ponieważ dokładny pomiar bezpośredni nachylenia krzywych jest bardzo trudny, stosuje się w tym celu metody analityczne. W najprostszej z nich [9] wyraża się analitycznie zależność E_t od logarytmu aktywności elektrolitu i wyrażenie $\frac{dE_t}{d \lg a}$ otrzymuje się wprost przez różniczkowanie. Ponieważ $\frac{dE}{d \lg a}$ wyznacza się bezpośrednio z równania (32), a więc t można wyrazić również jako funkcję $\lg a$ i następnie obliczyć dla dowolnego stężenia.

Dokładniejsza, lecz bardziej uciążliwa metoda oznaczania liczb przenoszenia na podstawie pomiarów SEM polega na wykorzystaniu rozwiniętej postaci równania Debye'a—Hückela do wyrażenia współczynnika aktywności, jako funkcji stężenia i dwóch stałych empirycznych [10]. Metoda ta w przypadku tych samych danych doświadczalnych prowadzi jednak do nieco innych wyników niż metoda opisana wyżej. Ponieważ wartości liczb przenoszenia znalezione na podstawie równań Debye'a—Hückela wykazują lepszą zgodność z wartościami otrzymanymi metodą ruchomej granicy oraz innymi metodami, więc można je przypuszczalnie uważać za pewniejsze.

Metodą pomiaru SEM wykonano szereg oznaczeń liczb przenoszenia w roztworach wodnych i niewodnych. Liczby przenoszenia oznaczone tą metodą wykazują bardziej lub mniej zadowalającą zgodność z danymi

Tablica 44

Liczby przenoszenia jonu litowego w roztworach chlorku litowego w temperaturze 25°C

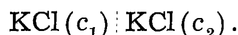
Stężenie, n	Metoda SEM	Metoda ruchomej granicy i metoda Hittorffa
0,005	0,3351	0,3303
0,01	0,3333	0,3289
0,02	0,3308	0,3261
0,05	0,3259	0,3211
0,10	0,3203	0,3168
0,20	0,3126	0,3112
0,50	0,3067	0,3079
1,00	0,2809	0,2873

otrzymanymi za pomocą innych metod doświadczalnych. W tablicy 44 przytoczono wyniki pomiarów liczb przenoszenia jonu litowego w roztworach chlorku litowego w temperaturze 25°C.

Jak widać z tablicy 44, między wartościami wyznaczonymi metodą SEM i metodą ruchomej granicy zachodzą pewne różnice. Ponieważ są one większe niż błąd doświadczalny pomiarów wykonanych najlepszą metodą Hittorffa lub metodą ruchomej granicy, więc dane otrzymane metodą SEM zawierają przypuszczalnie błędy. Należy zatem stwierdzić, że wyniki pomiarów SEM ogniw stężeniowych z przenoszeniem nie są tak dokładne, aby otrzymane za ich pośrednictwem liczby przenoszenia były w tym samym stopniu wiarygodne co analogiczne wielkości wyznaczone innymi metodami.

Potencjały dyfuzyjne; roztwory tego samego elektrolitu. Potencjał termodynamiczny reakcji zachodzącej w ogniwie stężeniowym z przenoszeniem można podzielić na dwie części: 1) udział reakcji elektrodowych i 2) udział procesu przeniesienia jonów przez granicę między obu roztworami. Po zetknięciu z sobą dwu roztworów tego samego lub różnych elektrolitów na granicy zetknięcia tych roztworów powstaje różnica potencjałów wywołana wędrówką jonów. Takie różnice potencjałów noszą nazwę *potencjałów dyfuzyjnych.*

Rozpatrzmy najprostszy przypadek, gdy potencjał dyfuzyjny powstaje wskutek zetknięcia dwóch roztworów tego samego jedno-jednowartościowego elektrolitu o stężeniach c_1 i c_2, np.



$$\mathrm{KCl}(c_1) \,\vdots\, \mathrm{KCl}(c_2).$$

Przyjmuje się zwykle konwencję, że dla dodatniej SEM prawa elektroda jest źródłem elektronów, a zatem elektryczność dodatnia płynie w roztworze od strony prawej ku lewej. Przejście 1 faradaya spowoduje przeniesienie części t_+ gramojonu kationów, np. jonów potasu, ze strony prawej na lewą, tj. z roztworu o stężeniu c_2 do roztworu o stężeniu c_1, i przeniesienie części t_- gramojonu anionów, np. jonów chlorowych, w kierunku przeciwnym (por. str. 243). Jeżeli przyjmiemy, że liczby przenoszenia nie zależą od stężenia, to zmianę potencjału termodynamicznego, towarzyszącą przepływowi 1 faradaya przez granicę zetknięcia roztworów, można wyrazić jako $-FE_D$, gdzie E_D oznacza potencjał dyfuzyjny, albo jako

$$\Delta G = t_+ RT \ln \frac{(a_+)_1}{(a_+)_2} + t_- RT \ln \frac{(a_-)_2}{(a_-)_1},$$

skąd

$$E_D = -t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+)_1}{(a_+)_2} + t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_-)_1}{(a_-)_2}. \qquad (34)$$

Ponieważ $t_+ + t_-$ jest równe jedności, więc

$$E_D = -2t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_-)_1}{(a_-)_2}, \tag{35}$$

gdzie a_1 i a_2 oznaczają średnie aktywności jonów danego elektrolitu w obu roztworach. Korzystając z jeszcze jednego uproszczenia, a mianowicie przyjmując, że $\frac{(a_-)_1}{(a_-)_2} = \frac{a_1}{a_2}$, równaniu (35) można nadać następującą postać:

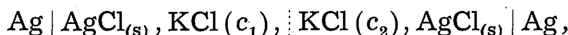
$$E_D = (1 - 2t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}. \tag{36}$$

Ponieważ różnica $(1 - t_+)$ jest równa t_-, więc równanie (36) może być przedstawione w następującej postaci:

$$E_D = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}, \tag{36a}$$

w której wyraźnie występuje zależność znaku potencjału dyfuzyjnego od względnych wartości liczb przenoszenia anionu i kationu.

Jeżeli rozpatrywany potencjał dyfuzyjny stanowi jedną z różnic potencjału wewnątrz ogniwa stężeniowego, np.



$$Ag \mid AgCl_{(s)}, KCl(c_1) \vdots KCl(c_2), AgCl_{(s)} \mid Ag,$$

którego SEM zgodnie z równaniem (25) wynosi

$$E_t = -2t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2},$$

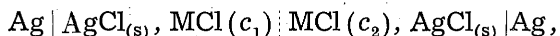
to z równania tego i z równania (36) wynika, że

$$E_D = \frac{2t_+ - 1}{2t_+} E_t. \tag{37}$$

Tę przybliżoną zależność można sprawdzić za pomocą odpowiednich pomiarów SEM ogniw stężeniowych z przenoszeniem.

Jak już wykazano, SEM ogniwa z przenoszeniem można rozpatrywać jako sumę algebraiczną różnic potencjałów obu elektrod i potencjału dyfuzyjnego. W dalszym ciągu wykładu (patrz str. 275) zostanie wykazane, że każdy z potencjałów elektrod jest określony aktywnością tego rodzaju jonów w roztworze, względem którego dana elektroda jest odwracalna. Na przykład w ogniwie podanym poprzednio różnica potencjałów na elektrodzie lewej zależy od aktywności jonów chlorowych w roztworze chlorku potasowego o stężeniu c_1, podobnie różnica potencjałów na elektrodzie prawej zależy od aktywności jonów chlorowych w roztworze

o stężeniu c_2. W roztworach dostatecznie rozcieńczonych, zgodnie z uproszczoną postacią teorii Debye'a—Hückela, współczynnik aktywności danego jonu jest określony siłą jonową roztworu i nie zależy od natury innych jonów, obecnych w roztworze. Wobec tego potencjały elektrod powinny być jednakowe we wszystkich ogniwach typu



$$Ag \mid AgCl_{(s)}, MCl(c_1) \vdots MCl(c_2), AgCl_{(s)} \mid Ag,$$

gdzie c_1 i c_2 oznaczają stężenia rozcieńczonych roztworów dowolnego jedno-jednowartościowego chlorku MCl, przy czym zakłada się, że MCl jest elektrolitem mocnym. Jeżeli E jest stałą sumą algebraiczną potencjałów elektrod, to SEM całego ogniwa z przenoszeniem, zależna w rzeczywistości od natury MCl, będzie równa $E + E_D$, tj.

$$E_t = E + E_D,$$

skąd

$$E = E_t - E_D. \tag{38}$$

Zatem różnica $E_t - E_D$ dla danych wartości c_1 i c_2 powinna być wielkością stałą, niezależną od natury jedno-jednowartościowego chlorku metalu, którego roztwory wchodzą w skład ogniwa. Podstawiając wartość E_D z równania (37) do równania (38) otrzymamy

$$E = \frac{E_t}{2t_+}.$$

Dla ogniw z przenoszeniem, zawierających różne chlorki o określonych stężeniach, prawa strona tego równania jest stała, można więc na podstawie przybliżonego równania (36) z wystarczającą dokładnością ocenić wartość potencjału dyfuzyjnego między dwoma roztworami tego samego elektrolitu. Dane, przytoczone w tablicy 45, świadczą o tym, że równanie to w pewnych granicach daje poprawne wyniki [11]. Używa

Tablica 45

Sprawdzenie równania potencjału dyfuzyjnego

Elektrolit	c_1	c_2	t_+	E_t (mV)	$E_t/2t_+$ (mV)	E_D (mV)
NaCl	0,005	0,01	0,392	13,41	17,1	−3,7
KCl	0,005	0,01	0,490	16,77	17,1	−0,3
HCl	0,005	0,01	0,824	28,29	17,2	+11,1
NaCl	0,005	0,04	0,391	39,63	50,7	−11,1
KCl	0,005	0,04	0,490	49,63	50,6	−1,0
HCl	0,005	0,04	0,826	84,16	50,9	+33,3

się w nim średnich wartości liczb przenoszenia dla dwu roztworów, przy czym w przytoczonych w tablicy stężeniach poszczególne wartości mało różnią się od siebie.

Orientacyjną wielkość potencjału dyfuzyjnego dają wartości E_D w ostatniej kolumnie tablicy 45; wartości te obliczono z równania (37). Ogólnie biorąc, potencjał dyfuzyjny jest tym większy, im większy jest stosunek stężeń roztworów i im bardziej liczba przenoszenia różni się od 0,5, tj im większa jest różnica liczb przenoszenia obu jonów. O znaku potencjału dyfuzyjnego, jak to wynika z równania (36a), decydują względne wartości liczb przenoszenia kationu i anionu elektrolitu.

Ogólne równanie potencjału dyfuzyjnego. Zagadnienie jest bardziej skomplikowane, gdy stykają się z sobą dwa roztwory różnych elektrolitów. Zjawisko to występuje w wielu ogniwach chemicznych i dlatego należy rozpatrzyć ten przypadek w sposób jak najogólniejszy. Wyobraźmy sobie ogniwo zawierające roztwór, w którym znajdują się rozmaite jony, przy czym stężenia ich są równe $c_1, c_2, \dots c_i, \dots$ gramojonów na litr. Roztwór ten styka się z innym roztworem, w którym stężenia wynoszą $c_1 + dc_1, c_2 + dc_2, \dots, c_i + dc_i, \dots$; wartościowości jonów wynoszą $z_1, z_2, \dots z_i, \dots$, a liczby przenoszenia $t_1, t_2, \dots t_i, \dots$, przy czym liczby przenoszenia uważa się za stałe, ponieważ stężenia jonów w obu roztworach mało różnią się od siebie. Podczas przepływu przez ogniwo 1 faradaya część $\frac{t_i}{z_i}$ gramojonu każdego rodzaju jonów jest przenoszona przez granicę zetknięcia roztworów, przy czym jony dodatnie posuwają się w jednym kierunku, tj. od strony prawej do lewej, a ujemne — w kierunku przeciwnym. Zmiana potencjału termodynamicznego podczas wędrówki jonów rodzaju i z roztworu o stężeniu c_i do roztworu o stężeniu $c_i + dc_i$ wyrazi się w sposób następujący:

$$dG = \frac{t_i}{z_i} [(\mu_i + d\mu_i) - \mu_i] = \frac{t_i}{z_i} d\mu_i,$$

gdzie μ_i i $\mu_i + d\mu_i$ oznaczają potencjały chemiczne jonów rodzaju i w obu roztworach. Zmiana potencjału termodynamicznego wskutek wędrówki jonów wszystkich rodzajów wyniesie

$$\Delta G = \sum_i \frac{t_i}{z_i} d\mu_i$$

podczas przepływu 1 faradaya; korzystając ze znanej zależności $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ otrzymamy

$$\Delta G = \sum_i \frac{t_i}{z_i} RT \, d \ln a_i, \tag{39}$$

gdzie a_i oznacza aktywność jonów rodzaju i w roztworze o stężeniu c_i; należy pamiętać, że w sumowaniu trzeba uwzględnić znaki jonów, ponieważ jony dodatnie i ujemne poruszają się w kierunkach przeciwnych.

W przypadku gdy stężenia jakiegoś rodzaju jonów w obu roztworach nie różnią się znacznie, przenoszenie tych jonów przez granicę zetknięcia cieczy podczas przepływu prądu można traktować jako proces odwracalny. Jeżeli dE_D oznacza potencjał na granicy zetknięcia roztworów, to ΔG podczas przepływu 1 faradaya wyniesie $-F\,dE_D$; łącznie z równaniem (39) pozwala to na napisanie następującego równania wyrażającego potencjał dyfuzyjny:

$$dE_D = -\frac{RT}{F}\sum_i \frac{t_i}{z_i}\,d\ln a_i. \tag{40}$$

Ponieważ zazwyczaj stężenia obu roztworów różnią się znacznie od siebie, więc potencjał dyfuzyjny można traktować jako sumę potencjałów szeregu warstw o nieskończenie małych różnicach stężeń; potencjał sumaryczny E_D otrzymamy po scałkowaniu równania (40) w granicach od c_2 do c_1, odpowiadających stężeniom obu roztworów, wchodzących w skład ogniwa; zatem

$$E_D = -\frac{RT}{F}\int_{c_2}^{c_1}\sum_i \frac{t_i}{z_i}\,d\ln a_i. \tag{41}$$

Wyrażenie to stanowi ogólną postać równania potencjału dyfuzyjnego między dwoma roztworami [12], jednak dla umożliwienia całkowania należy zastosować pewne przybliżenia lub założyć określone własności granicy zetknięcia roztworów.

Na przykład, jeżeli oba roztwory zawierają ten sam elektrolit, składający się z jednego kationu i jednego anionu, to równanie (41) przybiera następującą postać:

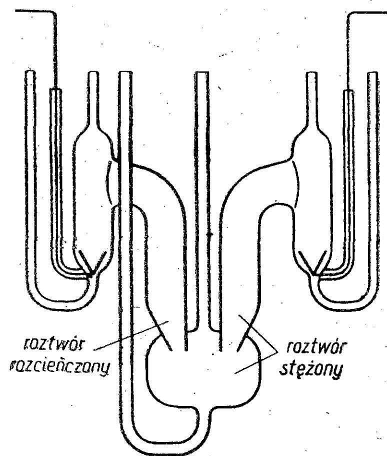
$$E_D = -\frac{RT}{F}\int_{c_2}^{c_1}\frac{t_+}{z_+}\,d\ln a_+ + \frac{RT}{F}\int_{c_2}^{c_1}\frac{t_-}{z_-}\,d\ln a_-.$$

Jeżeli przyjmiemy, że liczby przenoszenia nie zależą od stężenia, to zależność ta ulegnie uproszczeniu

$$E_D = -\frac{t_+}{z_+}\cdot\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_+)_1}{(a_+)_2} + \frac{t_-}{z_-}\cdot\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_-)_1}{(a_-)_2};$$

dla elektrolitów jedno-jednowartościowych wyrażenie to jest identyczne z równaniem (34).

Typ granic zetknięcia cieczy a potencjał dyfuzyjny. Gdy dwa roztwory, stykające się z sobą, zawierają różne elektrolity, budowa powstałej granicy zetknięcia, a zatem i stężenia jonów w różnych punktach będą zależały od sposobu, w jaki nastąpiło zetknięcie się tych roztworów. Oczywiście, liczby przenoszenia każdego rodzaju jonów oraz w pewnym stopniu aktywność tych jonów zależą w znacznym stopniu od typu granicy. Potencjał dyfuzyjny może zatem ulegać zmianom w zależności od typu granicy zetknięcia. Jeżeli jednak po obu stronach tej granicy jest ten sam elektrolit, potencjał nie powinien zależeć od charakteru granicy zetknięcia cieczy. W tym przypadku roztwór w dowolnym punkcie warstwy granicznej będzie się składał tylko z jednego elektrolitu o określonym stężeniu; zatem każdemu rodzajowi jonów powinna odpowiadać odpowiednia liczba przenoszenia i aktywność. Dlatego wynik całkowania równania (41) nie zależy od charakteru gradientu stężenia w warstwie pośredniej między dwoma roztworami; ten wniosek teoretyczny został potwierdzony doświadczalnie [13]. Potencjał dyfuzyjny nie zależy rzeczywiście od budowy granicy, jeżeli z obu jej stron znajduje się ten sam elektrolit, i fakt ten umożliwia dokładny pomiar SEM ogniw stężeniowych z przenoszeniem. Ogólnie w ogniwach tego typu używa się zwykłych połączeń „statycznych", jak to przedstawiono na rysunku 67. Roztwór bardziej rozcieńczony umieszcza się w stosunkowo wąskiej rurce, którą zanurza się w nieco szerszym naczyniu, zawierającym roztwór bardziej stężony; granica powstaje przy zakończeniu wąskiej rurki. Dla roztworów różnych elektrolitów opisano cztery odmienne typy granic zetknięcia [14], jednak całkując równanie (41) tylko dla dwóch z nich można otrzymać mniej więcej zadowalające wyniki.



67. Ogniwo ze statyczną granicą zetknięcia cieczy.

C i ą g ł a g r a n i c a z e t k n i ę c i a s k ł a d a j ą c a s i ę z s z e r e g u m i e s z a n i n. H e n d e r s o n [15] opracował teorię granicy składającej się z ciągłego szeregu mieszanin dwu roztworów, wolnego od zjawiska dyfuzji. Jeżeli dwa roztwory są oznaczone indeksami 1 i 2, a udział pierwszego roztworu w danym punkcie granicy zetknięcia wynosi $1 - x$, to udział drugiego roztworu w tym samym punkcie będzie

równy x, przy czym x zmienia się w sposób ciągły od zera do jedności; jeżeli przez c_i oznaczymy stężenie jonu rodzaju i w tym punkcie, to

$$c_i = (1 - x)\, c_{i(1)} + x c_{i(2)},$$

gdzie $c_{i(1)}$ i $c_{i(2)}$ oznaczają stężenia tych jonów w całej objętości odpowiednio roztworu 1 i 2. Używając tego wyrażenia i zastępując w równaniu (41) aktywności odpowiednimi stężeniami, można scałkować równanie (40). Otrzymuje się w ten sposób tak zwane *równanie Hendersona* wyrażające potencjał dyfuzyjny

$$E_D = -\frac{RT}{F} \cdot \frac{(U_1 - V_1) - (U_2 - V_2)}{(U_1' + V_1') - (U_2' + V_2')} \ln \frac{U_1' + V_1'}{U_2' + V_2'}, \tag{42}$$

gdzie U_1, V_1 itd. są odpowiednio równe

$$U_1 = \sum (c_+ u_+)_1, \qquad V_1 = \sum (c_- u_-)_1,$$
$$U_1' = \sum (c_+ z_+ u_+)_1, \qquad V_1' = \sum (c_- z_- u_-)_1.$$

W równaniach tych c_+ i c_- oznaczają odpowiednio stężenia kationów i anionów w gramojonach na litr, u_+ i u_- — ruchliwości jonów, a z_+ i z_- — wartościowości; indeks 1 odnosi się do jonów w roztworze 1. Takie same wyrażenia można napisać dla U_2, V_2 itd. — jonów wchodzących w skład roztworu 2.

Dla tego typu granicy zetknięcia cieczy zakłada się zupełny brak dyfuzji. Ponieważ dyfuzja jednego roztworu do drugiego jest nie do uniknięcia, więc taki typ granicy zetknięcia jest przypuszczalnie nietrwały. Być może, że rozpatrywany dalej przepływowy typ granicy zetknięcia cieczy zachowuje się w przybliżeniu jak granica składająca się z ciągłego szeregu mieszanin.

Ciekawe są dwa szczególne przypadki równania Hendersona. Jeżeli dwa roztwory zawierają ten sam jedno-jednowartościowy elektrolit o różnych stężeniach, to

$$U_1 = U_1' = c_1 u_+ \ \text{ i } \ V_1 = V_1' = c_1 u_-,$$
$$U_2 = U_2' = c_2 u_+ \ \text{ i } \ V_2 = V_2' = c_2 u_-.$$

Po podstawieniu tych wartości do równania (42) otrzymamy

$$E_D = \frac{RT}{F} \cdot \frac{u_+ - u_-}{u_+ + u_-} \ln \frac{c_2}{c_1}. \tag{43}$$

Ponieważ $\dfrac{u_+}{u_+ + u_-}$ jest równe liczbie przenoszenia kationu, tj. t_+, więc

zależność (43) jest równoważna wyrażeniu

$$E_D = (2t_+ - 1)\frac{RT}{F}\ln\frac{c_2}{c_1},$$

jest to przybliżone równanie (36) z tym tylko wyjątkiem, że stosunek aktywności zastąpiono tu stosunkiem stężeń.

Drugim interesującym przypadkiem jest układ z dwoma jedno-jednowartościowymi elektrolitami, zawierającymi jeden wspólny jon, jak np. NaCl i KCl, o jednakowych stężeniach. Zakładając że wspólnym jonem jest anion, otrzymamy

$$U_1 = U_1' = cu_{+(1)} \quad \text{i} \quad V_1 = V_1' = cu_-,$$

$$U_2 = U_2' = cu_{+(2)} \quad \text{i} \quad V_2 = V_2' = cu_-,$$

a po podstawieniu do równania (42)

$$E_D = \frac{RT}{F}\ln\frac{u_{+(2)} + u_-}{u_{+(1)} + u_-} = \frac{RT}{F}\ln\frac{\Lambda_2}{\Lambda_1}, \tag{44}$$

gdzie Λ_1 i Λ_2 oznaczają przewodnictwa równoważnikowe dwu stykających się roztworów. Otrzymana w ten sposób zależność jest znana pod nazwą *równania Lewisa i Sargenta* [16]. Dane potwierdzające to równanie zostaną przytoczone dalej.

Granica zetknięcia cieczy o dyfuzji utrudnionej. W celu scałkowania równania potencjału dyfuzyjnego Planck [17] przyjął założenie istnienia granicy zetknięcia cieczy o dyfuzji utrudnionej. Odpowiada temu układ powstały w przypadku dwu roztworów o określonym stężeniu, rozdzielonych warstwą o stałej grubości; w warstwie tej osiąga się stan trwały w wyniku dyfuzji dwóch roztworów ze stron przeciwnych.

Tego typu zetknięcie cieczy zapewnia przepona, której obie powierzchnie stykają się z dwoma stale odnawianymi roztworami elektrolitów; stężenie na powierzchniach granicznych oraz grubość warstwy pośredniej są więc stałe. Wewnątrz tej warstwy utrzymuje się stan niezmienny. Rozważania matematyczne takiego typu granicy zetknięcia cieczy są skomplikowane; dla elektrolitów zawierających tylko jony jednowartościowe otrzymuje się tak zwane równanie Plancka

$$E_D = -\frac{RT}{F}\ln\xi, \tag{45}$$

gdzie ξ jest określone równaniem

$$\frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \frac{\ln \frac{c_2}{c_1} - \ln \xi}{\ln \frac{c_2}{c_1} + \ln \xi} \cdot \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1},$$

a U_1, U_2, V_1 i V_2 mają to samo znaczenie, co poprzednio.

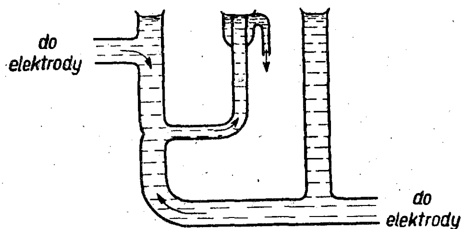
W dwóch szczególnych przypadkach, rozpatrzonych poprzednio, a mianowicie: dla dwóch roztworów tego samego elektrolitu o różnych stężeniach oraz dla dwóch różnych elektrolitów o jednakowym stężeniu, mających wspólny jon, równanie Plancka sprowadza się do tej samej postaci co i równanie Hendersona, to znaczy odpowiednio do równań (43) i (44). W tych szczególnych przypadkach wartość potencjału dyfuzyjnego nie zależy przypuszczalnie od typu granicy zetknięcia obu roztworów.

Granica zetknięcia o swobodnej dyfuzji. Typ granicy zetknięcia cieczy o swobodnej dyfuzji jest praktycznie najprostszy, jednakże dokładne scałkowanie równania (41) jest dotychczas w tym przypadku niemożliwe [18]. Podczas powstawania układu takiego typu początkowo tworzy się wyraźna granica zetknięcia między obu roztworami w wąskiej rurce, następnie zupełnie swobodnie zachodzi dyfuzja. Grubość warstwy przejściowej stopniowo wzrasta, jednak potencjał dyfuzyjny nie zależy w pewnych granicach od czasu zetknięcia cieczy, jeżeli tylko nie ulega naruszeniu cylindryczna symetria obszaru zetknięcia.

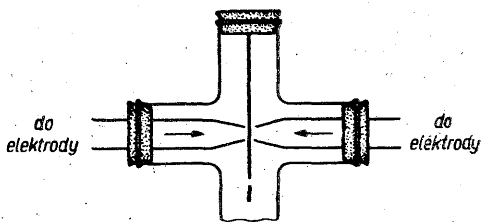
Tak zwana statyczna granica zetknięcia, powstająca na końcu stosunkowo wąskiej rurki zanurzonej w szerszym naczyniu (por. str. 254), jest typem granicy o swobodnej dyfuzji, lecz jej symetria cylindryczna nie może istnieć dostatecznie długo. Dlatego, jeżeli w obu roztworach znajdują się różne elektrolity, powstały wtedy potencjał dyfuzyjny nie ma wartości stałej. Jednak jeżeli granica zetknięcia o swobodnej dyfuzji zostanie ostrożnie wytworzona wewnątrz rurki, to można uzyskać wyniki odtwarzalne [19].

Przepływowa granica zetknięcia cieczy. W celu otrzymania odtwarzalnych potencjałów dyfuzyjnych w pomiarach SEM ogniw, zawierających stykające się z sobą dwa różne elektrolity, Lamb i Larson [20] zaproponowali zastosowanie tak zwanej „granicy przepływowej". W pierwszych postaciach układów tego typu (rys. 68) strumień roztworu o większej gęstości płynął ku górze i spotykał płynący w dół strumień o mniejszej gęstości. Zetknięcie następowało w miejscu połączenia przewodu, w którym płynęły oba strumienie, z rurką poziomą, prowadzącą do przelewu. Poziomy cieczy dobierano w ten sposób, że strumienie poruszały się z jednakową, małą prędkością i wewnątrz pozio-

mej części rurki przelewowej powstawała wyraźna granica. Za pomocą indykatorów wykazano doświadczalnie, że warstwa graniczna między obu roztworami w przypadku dobrego przepływu jest bardzo cienka. W połączeniach tego typu potencjały między dwoma elektrolitami o wspólnym jonie mogą być odtwarzalnie mierzone z dokładnością do $\pm$ 0,02 mV. W przyrządach uproszczonych roztwory płyną ku dołowi wzdłuż obu powierzchni płytki mikowej. W płytce znajduje się mały otwór, w którym



68. Przepływowa granica zetknięcia cieczy.

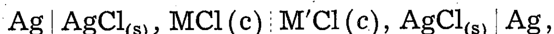


69. Przypływowa granica zetknięcia cieczy; przyrząd uproszczony.

ciecze stykają się z sobą (rys. 69). Płytkę mikową można nawet usunąć i cienkie strumienie doprowadzić bezpośrednio do zetknięcia z sobą.

Problem granicy przepływowej jest zbyt skomplikowany do interpretacji teoretycznej. Ponieważ czas zetknięcia dwu roztworów jest bardzo mały, można przypuszczalnie zaniedbać wpływ dyfuzji. Dlatego przyjmuje się zwykle, że granica przepływowa jest analogiczna do granicy zetknięcia, składającej się z ciągłego szeregu mieszanin (Henderson). Można jednak również przyjąć, że dyfuzja odgrywa znaczną rolę, ponieważ warstwa przejściowa między roztworami jest bardzo cienka; w przypadku takiego założenia granica przepływowa byłaby analogiczna do granicy o dyfuzji utrudnionej (Planck). Wystarczająco pewne oznaczenia wykonano jedynie w przypadku pomiarów potencjału dyfuzyjnego w roztworach o jednakowych stężeniach, zawierających jeden jon wspólny; jak już wykazano, w tych przypadkach modele granic zetknięcia cieczy podane przez Plancka i Hendersona prowadzą do jednakowych wartości potencjału.

Pomiar potencjałów dyfuzyjnych dla różnych elektrolitów. Jeżeli przyjmie się takie samo założenie, jak na str. 251, tj. że potencjał elektrody odwracalnej względem danego jonu zależy jedynie od jego stężenia, to w ogniwach typu



$$\mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{AgCl_{(s)}},\ \mathrm{MCl}\,(c)\,\vdots\,\mathrm{M'Cl}\,(c),\ \mathrm{AgCl_{(s)}}\,|\,\mathrm{Ag},$$

gdzie MCl i M'Cl są to chlorki o dwóch różnych kationach jednowartościowych mające jednakowe stężenie, całkowita SEM powinna być równa

potencjałowi dyfuzyjnemu. Wykonano wiele pomiarów SEM ogniw tego typu, zawierających 0,1 i 0,01n roztwory różnych chlorków, przy czym w ogniwach występowały granice przepływowe cieczy, podobne do podanej na rysunku 68; wyniki tych pomiarów, jak widać z tablicy 46 [21], wykazują dobrą zgodność z wartościami, obliczonymi z równania (44).

Odchylenia są częściowo związane z faktem, że potencjały obu elektrod w ogniwie przyjmowano za równe, oraz z tym, że przy wyprowadzeniu równania (44) pominięto współczynniki aktywności.

Tablica 46

Doświadczalne i obliczone wartości potencjałów dyfuzyjnych w temperaturze 25°C

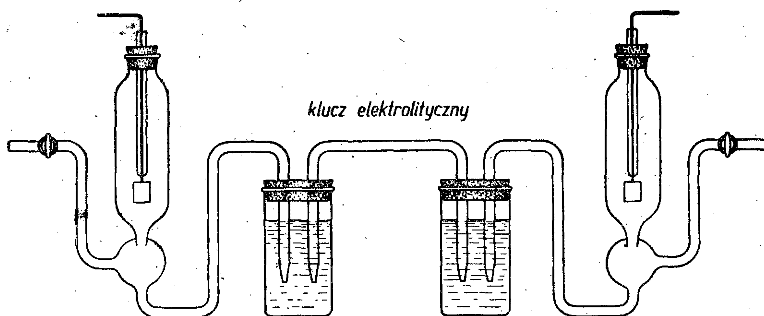
Elektrolit		Stężenie, n	Potencjał dyfuzyjny, mV	
M'Cl	MCl		doświadczalny	obliczony
HCl	KCl	0,1	26,78	28,52
HCl	NaCl	0,1	33,09	33,38
KCl	NaCl	0,1	6,42	4,86
KCl	LiCl	0,1	8,76	7,62
NaCl	NH_4Cl	0,1	— 4,21	— 4,81
HCl	NH_4Cl	0,01	27,02	27,50
HCl	LiCl	0,01	33,75	34,56
KCl	NH_4Cl	0,01	1,31	0,02
NaCl	LiCl	0,01	2,63	2,53
LiCl	CsCl	0,01	— 7,80	— 7,67

Być może, sposób realizacji granicy przepływowej również wpływa w pewnym stopniu na wyniki pomiarów; na przykład dla 0,1n roztworów HCl i KCl w układzie podanym na rysunku 69 otrzymano wartość 28,00 mV, a w przypadku bezpośredniego zetknięcia dwu strumieni cieczy 28,27 mV.

Usuwanie potencjałów dyfuzyjnych. Z pomiarów SEM korzysta się często do określania różnych wielkości termodynamicznych; w związku z tym usiłuje się ostatnio stosować w miarę możności ogniwa bez przenoszenia w celu uniknięcia powstawania potencjałów dyfuzyjnych lub też w pewnych przypadkach ogniwa, w których stykają się z sobą roztwory tego samego elektrolitu. Jak już wyjaśniono, potencjał granicy zetknięcia cieczy ostatniego typu nie zależy w dostatecznie szerokim zakresie od sposobu utworzenia tej granicy.

W wielu przypadkach jednak nie można jeszcze uniknąć zetknięcia różnych elektrolitów. Jeżeli trzeba oznaczyć wartość SEM ogniwa bez potencjału dyfuzyjnego, to można użyć dwu sposobów: albo utworzyć wy-

starczająco odtwarzalny typ granicy zetknięcia i w sposób przybliżony obliczyć powstający potencjał (na podstawie jednej z opisanych metod), albo próbować usunąć zupełnie potencjał dyfuzyjny, czy w ostateczności sprowadzić go do minimum. W celu zmniejszenia potencjału dyfuzyjnego stosuje się w praktyce laboratoryjnej tzw. *klucz elektrolityczny.* Klucz zawierający zazwyczaj nasycony roztwór chlorku potasowego umieszcza się między dwoma roztworami, które powinny by stykać się z sobą



70. Ogniwo z kluczem elektrolitycznym.

(rys. 70). Dane przytoczone w tablicy 47 świadczą o skuteczności działania klucza, napełnionego nasyconym roztworem. Jak widać, potencjał dyfuzyjny w tym przypadku maleje; wartości SEM podane w tablicy odnoszą się do układu typu granicy o swobodnej dyfuzji [22] cieczy



$$Hg \mid Hg_2Cl_{2(s)},\ 0{,}1n\,KCl \,\vdots\, xn\,KCl \,\vdots\, 0{,}1n\,HCl,\ Hg_2Cl_{2(s)} \mid Hg,$$

gdzie x ulega zmianom od 0,2 do 3,5.

Tablica 47
Wpływ stężenia roztworu KCl w kluczu elektrolitycznym na wartość potencjałów dyfuzyjnych

x	SEM, mV	x	SEM, mV
0,2	19,95	1,75	5,15
0,5	12,55	2,5	3,4
1,0	8,4	3,5	1,1

Gdy x wynosi 0,1, SEM ogniwa wynosi 27,0 mV i większa część tej wartości odpowiada potencjałowi dyfuzyjnemu między 0,1n roztworem kwasu solnego i 0,1n roztworem chlorku potasowego. W miarę wzrostu stężenia KCl w kluczu SEM maleje do nieznacznej wartości, która prawie

zupełnie nie różni się od wartości SEM ogniwa bez potencjału dyfuzyjnego.

Jeżeli nie można stosować roztworu chlorku potasowego, co ma np. miejsce, jeżeli jeden z roztworów zawiera rozpuszczalną sól srebra, jednowartościowej rtęci lub talu, to można osiągnąć zadowalające wyniki stosując klucz, zawierający roztwór nasycony azotanu amonowego. Wskazywano również możliwość stosowania roztworów azotanu sodowego i octanu litowego. Do roztworów niewodnych używa się jodku sodowego w alkoholu metylowym oraz rodanku potasowego w alkoholu etylowym.

Teoretyczną podstawę stosowania klucza stanowi fakt, że pozwala on na usunięcie potencjału dyfuzyjnego, ponieważ jony ze stężonego roztworu soli są obecne w pobliżu granicy zetknięcia w dużym nadmiarze, a nie w małych ilościach, jak to ma miejsce w przypadku zwyczajnej granicy zetknięcia cieczy; te właśnie jony przenoszą prawie cały prąd przez granicę zetknięcia cieczy. Częściowo podobny stan istnieje, gdy ten sam elektrolit znajduje się po obu stronach granicy. Jeżeli oba jony mają w przybliżeniu równe ruchliwości, tj. jeżeli liczby przenoszenia każdego z nich — dla danego roztworu — wynoszą około 0,5, to potencjał dyfuzyjny będzie nieduży [por. równanie (36a)]. Przewodnictwa równoważnikowe w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim jonów potasowego i chlorowego w temperaturze 25°C wynoszą odpowiednio 73,5 i 76,3 $\Omega^{-1}cm^2$, a przewodnictwa jonu amonowego i azotanowego wynoszą odpowiednio 73,4 i 71,4 $\Omega^{-1}cm^2$. Fakt, że wielkości te są w przybliżeniu równe, wyjaśnia działanie roztworów chlorku potasowego i azotanu amonowego, polegające na zmniejszaniu potencjałów dyfuzyjnych.

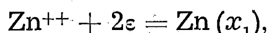
N e r n s t (1897) zaproponował, aby dla usunięcia potencjałów dyfuzyjnych dodać do obu części ogniwa równe ilości elektrolitu obojętnego (tak aby stężenie jego było z obu stron jednakowe). Jeżeli stężenie dodanego elektrolitu jest znacznie większe niż stężenie dowolnego innego elektrolitu, to jony dodanej substancji będą przenosiły przez granicę zetknięcia dwóch roztworów prawie cały prąd. Ponieważ stężenie substancji obojętnej jest z obu stron ogniwa jednakowe, więc potencjał dyfuzyjny będzie bardzo mały. Metodę tę zarzucono, gdy stwierdzono, że nadmiar elektrolitu obojętnego wpływa znacznie na aktywności substancji, biorących udział w reakcjach zachodzących w ogniwie. Metodę tę stosuje się jednak ostatnio z pewną zmianą: montuje się szereg ogniw, z których każde zawiera elektrolit obojętny, przy czym jego stężenie w każdym ogniwie jest inne. Mierzone wartości SEM ekstrapoluje się do zerowego stężenia substancji dodanej.

Ogniwa stężeniowe z jednym elektrolitem. Stężeniowe ogniwa amalgamatowe. W opisanych dotychczas ogniwach stężeniowych SEM po-

wstaje na skutek istnienia różnic aktywności lub potencjałów chemicznych, tj. cząstkowych molowych potencjałów termodynamicznych, substancji rozpuszczonych w każdym z dwóch roztworów. Można skonstruować ogniwa stężeniowe, zawierające tylko jeden roztwór; w takich ogniwach aktywności substancji, względem których są odwracalne jony roztworu, będą różne w każdej z elektrod. W prosty sposób można utworzyć takie ogniwo stosując, jako elektrody, dwa amalgamaty o różnych stężeniach jakiegoś metalu i roztwory soli tego metalu jako elektrolit; np.

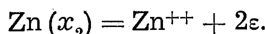
amalgamat cynku (x_1) | roztwór $ZnSO_4$ | amalgamat cynku (x_2),

przy czym ułamki molowe cynku w amalgamatach są równe x_1 i x_2. Przepływ 2 faradayów przez to ogniwo wywołuje na lewej elektrodzie reakcję



$$Zn^{++} + 2\varepsilon = Zn\,(x_1),$$

a na prawej



$$Zn\,(x_2) = Zn^{++} + 2\varepsilon.$$

Ponieważ stężenie jonów cynkowych w roztworze jest stałe, więc wynik wypadkowy procesu wyraża się przeniesieniem 1 gramoatomu cynku z amalgamatu o stężeniu x_2 do amalgamatu o stężeniu x_1; potencjał termodynamiczny procesu wynosi

$$\Delta G = \mu_{Zn(1)} - \mu_{Zn(2)} = RT \ln \frac{a_1}{a_2},$$

gdzie a_1 i a_2 oznaczają aktywności cynku w obu amalgamatach. Należy podkreślić, że przyjęto tu założenie o identyczności cząsteczki i atomu cynku.

Z drugiej strony, potencjał termodynamiczny procesu wynosi $-2FE$, gdzie E oznacza SEM ogniwa. Zatem

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1}. \tag{46}$$

W ogólnym przypadku ogniwa stężeniowego amalgamatowego, w którym wartościowość metalu wynosi z, a liczba atomów w cząsteczce — m, równanie wyrażające SEM przybiera postać

$$E = \frac{RT}{zmF} \ln \frac{a_2}{a_1}. \tag{47}$$

Zależność ta jest szczególnie interesująca, ponieważ korzystając z pomiarów SEM odpowiednich ogniw można oznaczyć aktywności metali w amalgamatach lub innych stopach; w szeregu przypadków wykonano takie oznaczenia [23].

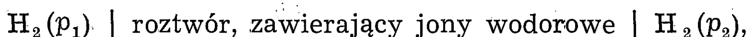
Jeżeli amalgamaty są wystarczająco rozcieńczone, to stosunek aktywności można przyjąć za równy stosunkowi ułamków molowych, tj. $\frac{x_2}{x_1}$, lub nawet stosunkowi stężeń $\frac{c_2}{c_1}$; w tym przypadku równanie (47) można zastąpić analogicznym wyrażeniem przybliżonym

$$E \approx \frac{RT}{zmF} \ln \frac{c_2}{c_1}. \tag{48}$$

Wyniki doświadczeń z amalgamatami szeregu metali, np. cynku, ołowiu, cyny, miedzi i kadmu, wykazują zgodność z równaniem (48). Odstępstwa wartości doświadczalnych od wartości obliczonych z równania (48) można wyjaśnić przyjętym przy wyprowadzeniu założeniem, że stosunek stężeń jest równy stosunkowi aktywności.

Gazowe ogniwa stężeniowe. Można skonstruować jeszcze jeden typ ogniwa stężeniowego z jednym elektrolitem i elektrodami z tego samego materiału, lecz o różnych aktywnościach. Jest to ogniwo o elektrodach gazowych, na których ciśnienie gazu jest różne.

Rozpatrzmy na przykład ogniwo



$H_2(p_1)$ | roztwór, zawierający jony wodorowe | $H_2(p_2)$,

gdzie p_1 i p_2 oznaczają ciśnienia cząstkowe wodoru na elektrodach. Łatwo można wykazać, że przepływowi 2 faradayów przez to ogniwo towarzyszy przeniesienie 1 mola wodoru gazowego z części ogniwa o ciśnieniu równym p_2 do części ogniwa o ciśnieniu p_1; jeżeli odpowiednie aktywności wynoszą a_2 i a_1, to tak jak i w przypadku ogniw amalgamatowych, SEM ogniwa gazowego wyraża się wzorem

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1}. \tag{49}$$

Jeżeli wodór w zakresie stosowanych ciśnień zachowuje się jak gaz doskonały, to stosunek aktywności można zastąpić stosunkiem ciśnień, a zatem

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_2}{p_1}. \tag{50}$$

Jeżeli jedno z ciśnień, np. p_1, utrzymywać stałe, a zmieniać drugie, to równanie (50) przybierze następującą postać:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln p + \text{const}, \tag{51}$$

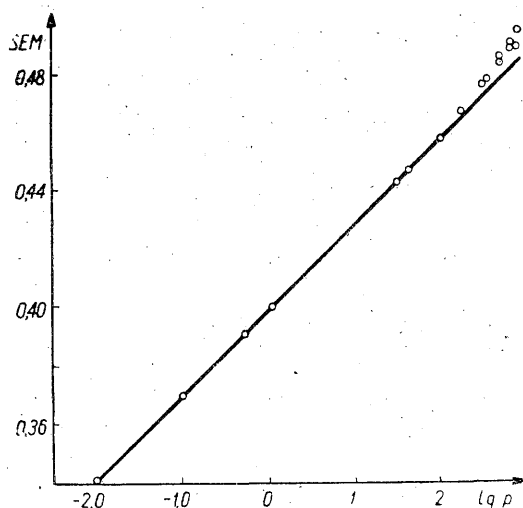
gdzie p oznacza ciśnienie zmienne.

Jeżeli w ogniwie na jednej z elektrod wodorowych ciśnienie jest stałe, a na drugiej ulega zmianie, to zgodnie z równaniem (51) wykres zależności SEM tego ogniwa od $\lg p$ elektrody o zmiennym ciśnieniu gazu jest linią prostą. Sprawdzenie tego równania na drodze bezpośrednich pomiarów SEM ogniw z dwiema elektrodami wodorowymi jest niewygodne, lecz ten sam wynik otrzymamy, zastępując elektrodę gazową o stałym ciśnieniu inną elektrodą, niegazową, której potencjał nie ulega istotnym zmianom podczas zmian ciśnienia. Zbadano więc ogniwo typu



$$Hg \,|\, Hg_2Cl_{2(s)},\ HCl\,(0{,}1m) \,|\, H_2\,(p);$$

wyniki tych pomiarów dla ciśnień wodoru od ciśnienia cząstkowego, równego 0,00517 Atm (uzyskanego przez dodawanie wodoru do azotu) aż do 1000 Atm wyobrażą rys. 71, na którym przedstawiono zależność SEM ogniwa od logarytmu ciśnienia wodoru [24]. Jak widać z rysunku 71, oczekiwana zależność liniowa obowiązuje w przybliżeniu do 100 Atm. Odstępstwo od charakteru liniowego powyżej ciśnienia 600 Atm można wyjaśnić tym, że własności wodoru gazowego nie odpowiadają ściśle gazowi doskonałemu. Odstępstwa w przypadku jeszcze wyższych ciśnień należy przypisać temu, że nie można wtedy pomijać wpływu ciśnienia na potencjał elektrody kalomelowej.



71. Zależność SEM od ciśnienia wodoru.

Ponieważ dla przejścia do roztworu 1 mola chloru, podobnie jak w przypadku 1 mola wodoru, potrzeba 2 faradayów, więc SEM ogniwa, składającego się z dwóch elektrod chlorowych znajdujących się pod różnymi ciśnieniami, można wyrazić za pomocą wyprowadzonych już równań. Równanie (51) opisuje zatem SEM ogniw typu



$$Cl_2\,(p) \,|\, \text{roztwór } HCl,\ Hg_2Cl_{2(s)} \,|\, Hg;$$

otrzymane równanie można przedstawić w innej postaci

$$E - \frac{RT}{2F} \ln p = \text{const.} \tag{52}$$

Dane, przytoczone w tablicy 48, otrzymano dla ogniwa zawierającego 0,1n roztwór kwasu solnego.

Tablica 48

SEM ogniwa z elektrodą chlorową w temperaturze 25°C

p, Atm	E	$\frac{RT}{2F}\ln p$	$E - \frac{RT}{2F}\ln p$
0,0492	1,0509	—0,0387	1,0896
0,0247	1,0421	—0,0475	1,0896
0,0124	1,0330	—0,0564	1,0894
0,00631	1,0243	—0,0650	1,0893
0,00293	1,0150	—0,0749	1,0899

Ciśnienie chloru gazowego zmniejszano przez zastępowanie chloru azotem; stałość wartości w ostatniej kolumnie świadczy o tym, że równanie (52) wykazuje dobrą zgodność z doświadczeniem [25].

Dla ogniwa, składającego się z elektrod tlenowych, można wyrazić reakcje elektrodowe w sposób następujący*:



$$O_2 + 2H_2O + 4\varepsilon \rightleftarrows 4OH^-.$$

Z równania tego wynika, że dla przeniesienia 1 mola tlenu z jednej elektrody do drugiej przez ogniwo muszą przepłynąć 4 faradaye. SEM ogniwa, składającego się z 2 elektrod tlenowych o różnych ciśnieniach tlenu, jest równa

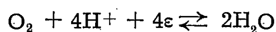
$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_1}{a_2} \tag{53}$$

albo

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_1}{p_2}, \tag{54}$$

jeżeli gaz zachowuje się jak gaz doskonały. Znak SEM tego ogniwa jest przeciwny niż znak odpowiedniego ogniwa wodorowego [równania (49) i (50)] na skutek tego, że naboje jonów w tych ogniwach są przeciwne co do znaku. Ponieważ elektroda tlenowa nie jest elektrodą odwracalną (patrz str. 416), więc równania te nie dadzą się sprawdzić na drodze pomiarów bezpośrednich.

* Podany sposób odnosi się do roztworów alkalicznych. Dla roztworów kwaśnych słuszniejszy jest schemat

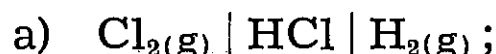


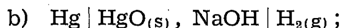
$$O_2 + 4H^+ + 4\varepsilon \rightleftarrows 2H_2O$$

(przyp. red. wydania rosyjskiego).

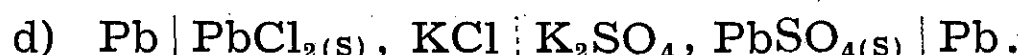
Zadania

1. Podać reakcje zachodzące na poszczególnych elektrodach i w całym ogniwie w przypadku następujących ogniw odwracalnych:

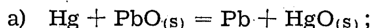

a) $Cl_{2(g)} \mid HCl \mid H_{2(g)}$;

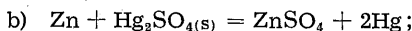

b) $Hg \mid HgO_{(s)}, NaOH \mid H_{2(g)}$;

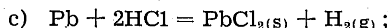

c) $Ag \mid AgCl_{(s)}, KCl, Hg_2Cl_{2(s)} \mid Hg$;

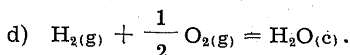

d) $Pb \mid PbCl_{2(s)}, KCl \,\vdots\, K_2SO_4, PbSO_{4(s)} \mid Pb$.

2. Podać ogniwa odwracalne, w których zachodzą reakcje sumaryczne:


a) $Hg + PbO_{(s)} = Pb + HgO_{(s)}$;


b) $Zn + Hg_2SO_{4(s)} = ZnSO_4 + 2Hg$;


c) $Pb + 2HCl = PbCl_{2(s)} + H_{2(g)}$;


d) $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = H_2O_{(c)}$.

3. W przypadku ogniwa

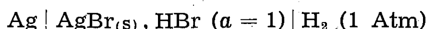

$$Ag \mid AgBr_{(s)}, KBraq, Hg_2Br_{2(s)} \mid Hg$$

w różnych temperaturach otrzymano [26] następujące wartości SEM:

Temperatura, °C...	20	25	30
SEM, V...	0,06630	0,06839	0,07048

Podać reakcję zachodzącą w ogniwie i określić jej entalpię, entropię i potencjał termodynamiczny w temperaturze 25°C podczas przepływu 1 faradaya.

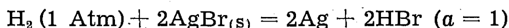
4. Harned i Donelson [27] stwierdzili, że zależność SEM ogniwa


$$Ag \mid AgBr_{(s)}, HBr\ (a = 1) \mid H_2\ (1\ \text{Atm})$$

od temperatury wyraża równanie

$$E = 0{,}07131 - 4{,}99 \cdot 10^{-4}(t - 25) - 3{,}45 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2.$$

Obliczyć w kaloriach entalpię reakcji


$$H_2\ (1\ \text{Atm}) + 2AgBr_{(s)} = 2Ag + 2HBr\ (a = 1)$$

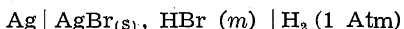
w temperaturze 25°C.

5. Stwierdzono, że ogniwo odwracalne


$$Zn \mid ZnCl_2(c_1), Hg_2Cl_{2(s)} \mid Hg \mid Hg_2Cl_{2(s)}, ZnCl_2\ (c_2) \mid Zn$$

ma SEM = 0,09535 V w temperaturze 25°C. Określić stosunek średnich aktywności chlorku cynkowego w obu roztworach.

6. Oznaczając w temperaturze 25°C zależność SEM ogniwa


$$Ag \mid AgBr_{(s)}, HBr\ (m) \mid H_2\ (1\ \text{Atm})$$

od molarności kwasu bromowodorowego w roztworach rozcieńczonych Keston [28] otrzymał następujące wyniki:

m	E	m	E
$1{,}262 \cdot 10^{-4}$	0,53300	$10{,}994 \cdot 10^{-4}$	0,42280
$1{,}755 \cdot 10^{-4}$	0,51616	$18{,}50 \cdot 10^{-4}$	0,39667
$4{,}172 \cdot 10^{-4}$	0,47211	$37{,}19 \cdot 10^{-4}$	0,36173

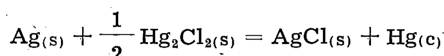
Wyznaczyć na podstawie tych danych E^0 ogniwa.

7. W przypadku ogniwa opisanego w zadaniu poprzednim, zawierającego jednak bardziej stężone roztwory kwasu, otrzymano następujące wyniki [29]:

m	E	m	E
0,001	0,42770	0,05	0,23396
0,05	0,34695	0,10	0,20043
0,01	0,31262	0,20	0,16625
0,02	0,27855	0,50	0,11880

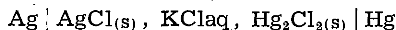
Korzystając z wartości E^0, obliczonej w zadaniu poprzednim, określić wartości współczynników aktywności HBr w roztworach o różnych molarnościach.

8. W pomiarach termicznych otrzymano następujące wartości entropii w kaloriach na stopień w temperaturze 25°C: 10,3 na gramoatom Ag, 23,4 na mol AgCl, 17,8 na gramoatom Hg, 46,4 na mol Hg_2Cl_2. Entalpia reakcji



$$Ag_{(s)} + \frac{1}{2} Hg_2Cl_{2(s)} = AgCl_{(s)} + Hg_{(c)}$$

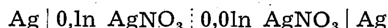
wynosi 1900 kalorii. Obliczyć SEM ogniwa



$$Ag \mid AgCl_{(s)},\ KClaq,\ Hg_2Cl_{2(s)} \mid Hg$$

i współczynnik temperaturowy w temperaturze 25°C.

9. Abegg i Cumming [30] stwierdzili, że SEM ogniwa z przenoszeniem

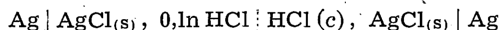


$$Ag \mid 0{,}1n\ AgNO_3 \vdots 0{,}01n\ AgNO_3 \mid Ag$$

wynosi 0,0590 V w temperaturze 25°C. Porównać ten wynik z danymi, otrzymanymi z obliczeń. Do obliczenia SEM wykorzystać następujące dane:

Roztwór $AgNO_3$, n	$f_\pm$	t_+
0,1	0,733	0,468
0,01	0,892	0,465

10. Dla ogniwa z przenoszeniem



$$Ag \mid AgCl_{(s)},\ 0{,}1n\ HCl \vdots HCl\ (c),\ AgCl_{(s)} \mid Ag$$

w temperaturze 25°C stwierdzono [31, 32], że SEM i liczby przenoszenia jonu wodorowego w kwasie solnym o stężeniu c wynoszą:

$c \cdot 10^3$	E	t_{H^+}
3,4468	0,136264	0,8234
5,259	0,118815	0,8239
10,017	0,092529	0,8251
19,914	0,064730	0,8266
40,492	0,036214	0,8286
59,826	0,020600	0,8297
78,076	0,009948	0,8306
100,000	—	0,8314

Na podstawie podanych wartości obliczyć współczynniki aktywności kwasu solnego w roztworach o danych stężeniach.

11. Przyjmując, że SEM ogniwa



$$Hg \mid Hg_2Cl_{2(s)},\ 0{,}01n\ KCl \vdots 0{,}01n\ KOH \vdots 0{,}01n\ NaOH,\ HgO_{(s)} \mid Hg$$

wynosi E, obliczyć na podstawie wzoru (44) wartość SEM ogniwa bez potencjału dyfuzyjnego w temperaturze 25°C.

12. W pomiarach SEM ogniwa



$$(Hg)\ Zn\ (c_1) \mid ZnSO_4aq \mid Zn\ (c_2)\ (Hg)$$

otrzymano dane następujące [33]:

Temperatura, °C	c_1	c_2	E (V)
11,6	$11{,}30 \cdot 10^{-5}$	$3{,}366 \cdot 10^{-3}$	0,0419
60,0	$6{,}08 \cdot 10^{-5}$	$2{,}280 \cdot 10^{-3}$	0,0520

Przyjmując, że amalgamaty w takim rozcieńczeniu zachowują się jak układy doskonałe, określić, ile atomów tworzy cząsteczkę cynku, znajdującego się w amalgamacie.

13. SEM ogniwa



$$Cl_2\ (1\ Atm) \mid HClaq,\ AgCl_{(s)} \mid Ag$$

wynosi 1,1364 V w temperaturze 25°C. Elektroda Ag, AgCl powinna być rozpatrywana jako elektroda chlorowa, w której chlor znajduje się pod ciśnieniem równym prężności dysocjacji AgCl. Obliczyć wartość tego ciśnienia w temperaturze 25°C.

Literatura

1. Corten, Estermann, *Z. physik. Chem.* **136**, 228 (1928); Le Blanc, Harnapp, *Z. physik. Chem.* **166A**, 321 (1933); Joseph, *J. Biol. Chem.* **130**, 203 (1939).
2. Garman, Drosz, *Ind. Eng. Chem.* (*Anal. Ed.*) **11**, 398 (1939); Glasstone, *Ann. Rep. Chem. Soc.* **30**, 283 (1933).
3. Vinal, *Trans. Electrochem. Soc.* **68**, 139 (1935).

4. Taylor, Perrott, *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 486 (1921); Gerke, *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 1684 (1922).
5. MacInnes, Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **37**, 1445 (1915).
6. Lewis, Randall, *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 1112 (1921); Randall, Young, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 989 (1928).
7. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 2076 (1928); Harned i in., *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1350 (1932); **55**, 2179 (1933); **58**, 989 (1936).
8. Brown, MacInnes, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1356 (1935); Shedlovsky, MacInnes, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1970 (1936); **59**, 503 (1937); **61**, 200 (1939); MacInnes, Brown, *Chem. Revs.* **18**, 335 (1936).
9. MacInnes, Beattie, *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 1117 (1920).
10. Jones, Dole, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1073 (1929); Jones, Bradshaw, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 138 (1932); Hamer, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 66 (1935); Harned, Dreby, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3113 (1939).
11. MacInnes, The Principles of Electrochemistry, **1939**, str. 226; MacInnes i in., *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1356 (1935); **59**, 503 (1937).
12. Harned, *J. Phys. Chem.* **30**, 433 (1926); Taylor, *J. Phys. Chem.* **31**, 1478 (1927); Guggenheim, *Phil. Mag.* **22**, 938 (1936).
13. Scatchard, Buehrer, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 574 (1931); Ferguson i in., *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1285 (1932); Szábo, *Z. physik. Chem.* **174A**, 22 (1935).
14. Guggenheim, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 1315 (1930).
15. Henderson, *Z. physik. Chem.* **59**, 118 (1907); **63**, 325 (1908); Hermans, *Rec. trav. chim.* **57**, 1373 (1938); **58**, 99 (1939).
16. Lewis, Sargent, *J. Am. Chem. Soc.* **31**, 363 (1909); MacInnes, Yeh, *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 2563 (1921); Martin, Newton, *J. Phys. Chem.* **39**, 485 (1935).
17. Planck, *Ann. Physik* **40**, 561 (1890); Fales, Vosburgh, *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1291 (1918); Hermans, *Rev. trav. chim.* **57**, 1373 (1938).
18. Taylor, *J. Phys. Chem.* **31**, 1478 (1927).
19. Guggenheim, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 1315 (1930).
20. Lamb, Larson, *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 229 (1920); MacInnes, Yeh, *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 2563 (1921); Scatchard, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 696 (1925); Scatchard, Buehrer, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 574 (1931); Roberts, Fenwick, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 2787 (1927); Lakhani, *J. Chem. Soc.* 179 (1932); Ghosh, *J. Indian Chem. Soc.* **12**, 15 (1935).
21. MacInnes, Yeh, *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 2563 (1921).
22. Guggenheim, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 1315 (1930); Fales, Vosburgh, *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1291 (1918); Ferguson i in., *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1285 (1932).
23. Richards, Daniels, *J. Am. Chem. Soc.* **41**, 1732 (1919).
24. Hainsworth, Rowley, MacInnes, *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 1437 (1924); Romann, Chang, *Bull. Soc. chim.* **51**, 932 (1932).
25. Lewis, Rupert, *J. Am. Chem. Soc.* **33**, 299 (1911); Kameyama i in., *J. Soc. Chem. Ind.* (*Japan*) **29**, 679 (1926).

26. Larson, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 764 (1940).
27. Harned, Donelson, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1280 (1937).
28. Keston, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1671 (1935).
29. Harned, Keston, Donelson, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 989 (1936).
30. Abegg, Cumming, *Z. Elektrochem.* **13**, 18 (1910).
31. Shedlovsky, MacInnes, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1970 (1936).
32. Longsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 2741 (1932).
33. Meyer, *Z. physik. Chem.* **7**, 447 (1891).

ROZDZIAŁ VII

POTENCJAŁY ELEKTROD

Potencjały normalne (standardowe). Jeżeli wszystkie substancje, biorące udział w reakcji zachodzącej w ogniwie odwracalnym, znajdują się w swych stanach podstawowych (standardowych), tj. aktywności ich są równe jedności, to SEM tego ogniwa jest równa podstawowej (standardowej) sile elektromotorycznej*, oznaczanej symbolem E^0. Jeżeli rozpatrywana reakcja jest związana z przepływem n faradayów przez ogniwo, to potencjał termodynamiczny reakcji ΔG^0 wynosi $-nFE^0$, a zatem według równania (23) z rozdziału V, gdy wszystkie aktywności są równe jedności,

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = RT \ln K, \qquad (1)$$

gdzie K oznacza stałą równowagi reakcji zachodzącej w ogniwie. Jeżeli stężenia lub aktywności substratów i produktów reakcji są dowolne, to

* Potencjał elektrody jest równy liczbowo potencjałowi normalnemu nie tylko wtedy, gdy każda z aktywności wszystkich substancji reagujących jest równa jedności, lecz również i w przypadku, gdy stosunek aktywności substancji reagujących wynosi 1. Znane są przypadki, gdy w roztworach rzeczywistych pierwszy warunek nie jest spełniony, a tylko drugi. Na przykład w akumulatorze ołowianym



$$PbO_2 \,|\, PbSO_{4(s)},\ H_2SO_4,\ H_2O,\ PbSO_{4(s)} \,|\, Pb$$

zachodzi reakcja



$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$$

i SEM ogniwa wynosi

$$E = E^0 - \frac{2RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2SO_4}}.$$

Ponieważ aktywność wody jest równa jedności jedynie w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, a aktywność kwasu siarkowego — w roztworze stężonym, staje się jasne, że w tym roztworze aktywności obu substancji nie mogą być równe jedności. Stosunek $\frac{a_{H_2O}}{a_{HS_2O_4}}$, co stwierdza doświadczenie, jest równy jedności w 3,65m roztworze H_2SO_4, gdyż a_{H_2O} i $a_{H_2SO_4}$ w tym roztworze wynoszą 0,8 (przyp. red. wydania rosyjskiego).

SEM ogniwa wynosi E i potencjał termodynamiczny reakcji ΔG wynosi $-nFE$. Dla reakcji



$$aA + bB + \ldots = lL + mM + \ldots$$

zachodzącej w ogniwie podczas przepływu n faradayów, zgodnie z równaniem (22) na str. 167,

$$-\Delta G = RT \ln K - RT \ln \frac{a_L^l \cdot a_M^m \ldots}{a_A^a \cdot a_B^b \ldots},$$

$$nFE = nFE^0 - RT \ln \frac{a_L^l \cdot a_M^m \ldots}{a_A^a \cdot a_B^b \ldots},$$

skąd

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_L^l \cdot a_M^m \ldots}{a_A^a \cdot a_B^b \ldots}. \tag{2}$$

Jest to ogólne równanie SEM dowolnego ogniwa odwracalnego, w którym aktywności substratów a_A, a_B ... i produktów a_L, a_M ... mają dowolne wartości.

Ponieważ E^0 jest związane ze stałą równowagi reakcji, więc można przyjąć, że jest ono równe różnicy dwu stałych E_1^0 i E_2^0, charakterystycznych dla poszczególnych reakcji elektrodowych, tworzących razem całość procesu w ogniwie. Również i wyrażenie, zawierające aktywności, można podzielić na odpowiednie dwie części i równanie (2) można przedstawić w sposób następujący:

$$E = \left(E_1^0 + \frac{RT}{nF} \sum \ln a_1^{\nu_1}\right) - \left(E_2^0 + \frac{RT}{nF} \sum \ln a_2^{\nu_2}\right), \tag{3}$$

gdzie a_1 i a_2 oznaczają aktywności odpowiadające dwu reakcjom elektrodowym, a ν_1 i ν_2 — liczby cząsteczek lub jonów danego rodzaju biorących udział w reakcji zachodzącej w ogniwie*. Również SEM całego ogniwa można podobnie przedstawić jako sumę algebraiczną poszczególnych potencjałów elektrodowych; jeżeli potencjały poszczególnych elektrod oznaczymy przez E_1 i E_2, to można je przyrównać odpowiednio do wyrażeń w nawiasach równania (3). Można więc napisać ogólnie

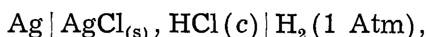
$$E_i = E_i^0 + \frac{RT}{nF} \sum \ln a_i^{\nu_i}; \tag{4}$$

jest to równanie potencjału elektrody, wyrażonego za pomocą jej *potencjału normalnego* E_i^0 i aktywności substancji, które uczestniczą w pro-

* Innymi słowy, stechiometryczne współczynniki w podanym wyżej równaniu reakcji (przyp. red. wydania rosyjskiego).

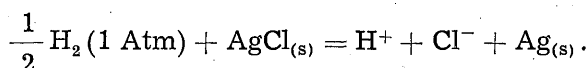
cesie elektrodowym. Z równania (4) wynika, że potencjał normalny jest równy potencjałowi elektrody, gdy aktywności wszystkich substancji reagujących są równe jedności, tj. gdy substancje te znajdują się w swoich stanach podstawowych*.

Zastosowanie podanych wzorów można rozpatrzyć na przykładzie ogniwa odwracalnego



$$\mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{AgCl}_{(s)},\ \mathrm{HCl}\,(c)\,|\,\mathrm{H_2}\,(1\ \mathrm{Atm}),$$

w którym podczas przepływu 1 faradaya zachodzi reakcja

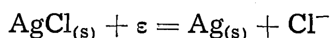


$$\frac{1}{2}\,\mathrm{H_2}\,(1\ \mathrm{Atm}) + \mathrm{AgCl}_{(s)} = \mathrm{H^+} + \mathrm{Cl^-} + \mathrm{Ag}_{(s)}.$$

Równanie (2) w tym przypadku ma postać

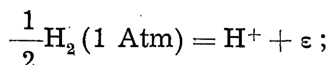
$$E = E^0 - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\mathrm{H^+}}\cdot a_{\mathrm{Cl^-}}\cdot a_{\mathrm{Ag}}}{a_{\mathrm{H_2}}^{\frac{1}{2}}\cdot a_{\mathrm{AgCl}}}. \tag{5}$$

Poszczególne reakcje elektrodowe są następujące:



$$\mathrm{AgCl}_{(s)} + \varepsilon = \mathrm{Ag}_{(s)} + \mathrm{Cl^-}$$

oraz



$$\frac{1}{2}\mathrm{H_2}\,(1\ \mathrm{Atm}) = \mathrm{H^+} + \varepsilon\,;$$

równanie (5) można zatem przedstawić jako różnicę dwu składników

$$E = \left(E_1^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\mathrm{AgCl}}}{a_{\mathrm{Ag^+}}\cdot a_{\mathrm{Cl^-}}}\right) - \left(E_2^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\mathrm{H^+}}}{a_{\mathrm{H_2}}^{\frac{1}{2}}}\right),$$

skąd

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\mathrm{AgCl}}}{a_{\mathrm{Ag^+}}\cdot a_{\mathrm{Cl^-}}} \tag{6a}$$

oraz

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\mathrm{H^+}}}{a_{\mathrm{H_2}}^{\frac{1}{2}}}. \tag{6b}$$

Stanem podstawowym wodoru jest stan gazu doskonałego o ciśnieniu 1 Atm, a stanem podstawowym srebra i chlorku srebra jest ich stan

---

* Patrz przyp. red. wydania rosyjskiego na stronie 271 (przyp. red. wydania rosyjskiego).

stały. W naszym przypadku szczególnym a_{H_2}, a_{AgCl} i a_{Ag} są zatem równe jedności i

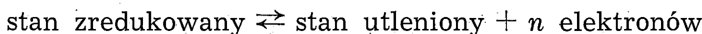
$$E_{Ag,\, AgCl,\, Cl^-} = E^0_{Ag,\, AgCl,\, Cl^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \tag{7a}$$

i

$$E_{H_2,\, H^+} = E^0_{H_2,\, H^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}, \tag{7b}$$

gdzie składniki E^0 oznaczają potencjały normalne elektrod H_2(1 Atm), H^+ i $Ag_{(s)}$, $AgCl_{(s)}$, Cl^-. Widać stąd, że potencjał każdej elektrody rozpatrywanego ogniwa zależy tylko od aktywności jednego rodzaju jonów i od potencjału normalnego tej elektrody.

Równania (7a) i (7b) można wyrazić w postaci ogólnej, obowiązującej dla wszystkich typów elektrod. Stosując terminy stan „utleniony" i „zredukowany" w ich najogólniejszym znaczeniu (por. str. 225) można wyrazić potencjał elektrody, na której zachodzi reakcja

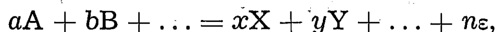


$$\text{stan zredukowany} \rightleftarrows \text{stan utleniony} + n \text{ elektronów}$$

w następujący sposób:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{stan utleniony})}{(\text{stan zredukowany})}.$$

W przypadku rozpatrzonych elektrod jony wodorowe i chlorek srebra odpowiadają stanom utlenionym, a wodór gazowy w pierwszym przypadku oraz srebro i jony chlorowe — w drugim stanowią stan zredukowany. Potencjał dowolnej elektrody, w której zachodzi reakcja

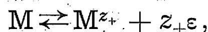


$$a\text{A} + b\text{B} + \ldots = x\text{X} + y\text{Y} + \ldots + n\varepsilon,$$

można zatem wyrazić ogólnie wzorem

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_X^x \cdot b_Y^y \ldots}{a_A^a \cdot a_B^b \ldots}.$$

Jeżeli elektrodę tworzy metal M o wartościowości z_+, odwracalny względem jonów M^{z_+}, tak że reakcja elektrodowa ma postać



$$\text{M} \rightleftarrows \text{M}^{z_+} + z_+\varepsilon,$$

to równanie potencjału elektrody przybierze postać

$$E_+ = E^0 + \frac{RT}{z_+F} \ln \frac{a_{M^{z_+}}}{a_M}, \tag{8a}$$

gdzie a_M oznacza aktywność metalu, a $a_{M^{z_+}}$ — aktywność kationów metalu w roztworze, znajdujących się w równowadze z metalem. Ponieważ

za stan podstawowy metalu uważa się jego stan stały, więc w przypadku elektrody z czystego metalu można a_M w równaniu (8a) zastąpić jednością, wtedy

$$E_+ = E^0 + \frac{RT}{z_+F} \ln a_{M^{z_+}}. \qquad (8b)$$

W przypadku elektrody, składającej się z substancji A, odwracalnej względem anionów A^{z-}, zachodzi reakcja elektrodowa



$$A^{z-} \rightleftarrows A + z_-\varepsilon,$$

przy czym materiał elektrody odpowiada wtedy stanowi utlenionemu, a aniony — zredukowanemu. Dla potencjału elektrodowego otrzymamy zatem następujące równanie:

$$E_- = E^0 + \frac{RT}{z_-F} \ln \frac{a_A}{a_{A^{z_-}}}. \qquad (9a)$$

Aktywność substancji A w stanie czystym lub, gdy A jest gazem, aktywność pod ciśnieniem 1 Atm uważa się za równą jedności; wobec tego równanie (9a) można napisać w postaci

$$E_- = E^0 + \frac{RT}{z_-F} \ln a_{A^{z_-}}. \qquad (9b)$$

Następujące równanie będzie stanowiło wyrażenie ogólne dla dowolnej elektrody odwracalnej względem jednego rodzaju jonów o wartościowości $z_\pm$:

$$E_\pm = E^0 \pm \frac{RT}{z_\pm F} \ln a_i, \qquad (10)$$

gdzie a_i oznacza aktywność jonów danego rodzaju; górne znaki w tym równaniu odpowiadają przypadkowi równowagi materiału elektrody z jonami dodatnimi, a dolne — równowadze materiału elektrody z jonami ujemnymi.

Prowadząc obliczenia na podstawie równania (10), podstawia się wartość $R = 8{,}313$ J, $F = 96\,500$ C i wprowadza współczynnik 2,3026 dla przejścia z logarytmów naturalnych na dziesiętne. Równanie przybierze zatem postać*

$$E_\pm = E^0 \pm 1{,}9835 \cdot 10^{-4} \frac{T}{z_\pm} \lg a_i. \qquad (10a)$$

---

* Do obliczeń przybliżonych używa się wygodnej formy równania (10a)

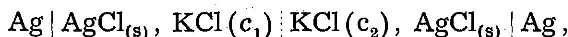
$$E_\pm = E^0 \mp 0{,}0002 \frac{T}{z_\pm} \lg a_i.$$

Dokładne pomiary elektrochemiczne wykonuje się najczęściej w temperaturze 25°C, tj. 298,16°K. Równanie (10a) w tej temperaturze ma postać

$$E_{\pm} = E^0 \pm \frac{0{,}05915}{z_{\pm}} \lg a_i .$$

Aktywności poszczególnych rodzajów jonów. Za pomocą metod oznaczania aktywności, opisanych w rozdziale V, oraz metod opartych na pomiarach (prężności pary, punktu krzepnięcia lub inne pomiary tzw. osmotyczne) oznacza się średnie współczynniki aktywności obu jonów substancji rozpuszczonej. Powstaje więc zagadnienie, czy można oznaczyć doświadczalnie aktywności poszczególnych rodzajów jonów. Z ogólnego równania (41) (str. 253) lub któregokolwiek innego dokładnego równania wyrażającego potencjał dyfuzyjny wynika, że potencjał ten jest określony pozornie przez aktywności poszczególnych rodzajów jonów. Jeżeli zatem dałoby się zmierzyć potencjały dyfuzyjne, to w ten sposób znalezionoby metodę oznaczania aktywności poszczególnych rodzajów jonów. Należy podkreślić, że tzw. doświadczalne potencjały dyfuzyjne, omówione w rozdziale VI, oparto na założeniu dotyczącym aktywności poszczególnych rodzajów jonów. Założenie to polega na tym, że aktywność jonów chlorowych uważa się za identyczną we wszystkich roztworach jednowartościowych chlorków o jednakowym stężeniu; dlatego wartości potencjałów przytoczone w rozdziale VI nie mogą służyć do określenia aktywności poszczególnych rodzajów jonów.

Do tego samego wniosku można dojść i w inny sposób. SEM ogniwa z przenoszeniem



$$\mathrm{Ag} \,|\, \mathrm{AgCl_{(s)}},\ \mathrm{KCl}\,(c_1) \,\vdots\, \mathrm{KCl}\,(c_2),\ \mathrm{AgCl_{(s)}} \,|\, \mathrm{Ag},$$

zgodnie z równaniem (25) na str. 244, jest równa

$$E = 2t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1},$$

a potencjał dyfuzyjny wyraża się równaniem (35) (str. 250)

$$E_D = 2t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{Cl^-})_2}{(a_{Cl^-})_1},$$

skąd

$$E_D = E - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{Cl^-})_2}{(a_{Cl^-})_1}. \qquad (11)$$

Gdyby stosunek aktywności jonów chlorowych był znany, to na podstawie równania (11), znając SEM całego ogniwa, można byłoby otrzymać dokładne wartości potencjału dyfuzyjnego. Znając zaś potencjały dyfuzyjne można by określić stosunek aktywności poszczególnych rodzajów

jonów. Same potencjały jednak można obliczyć z danych doświadczalnych jedynie wtedy, gdy znane są aktywności poszczególnych rodzajów jonów.

Następną możliwością rozwiązania zagadnienia jest całkowite usunięcie potencjału dyfuzyjnego dzięki zastosowaniu odpowiedniej aparatury. Wtedy E_D będzie równe zeru, a z równania (11) otrzyma się

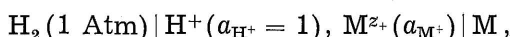
$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{Cl^-})_1}{(a_{Cl^-})_2}. \tag{12}$$

Z równania tego można za pomocą ekstrapolacji — podobnej do stosowanej w rozdziale VI do oznaczania średnich aktywności — określić aktywność jonów chlorowych o różnych stężeniach. Należy jednak wątpić, czy otrzymane wyniki mają jakiś sens termodynamiczny. Pozorne aktywności poszczególnych rodzajów jonów, uzyskane w ten sposób, są w rzeczywistości skomplikowanymi funkcjami liczb przenoszenia i aktywności wszystkich jonów obecnych w roztworze łącznie z jonami zawartymi w kluczu elektrolitycznym, służącym do usunięcia potencjału dyfuzyjnego. Być może, że na skutek zniesienia się wpływów różnych czynników aktywności te mogą w praktyce być liczbowo równe aktywnościom poszczególnych rodzajów jonów, jednak termodynamicznie nie mogą one być tymi wielkościami [1].

Umowny potencjał zerowy: skala wodorowa. Ponieważ równanie potencjału elektrody [por. równanie (10)] zawiera aktywności poszczególnych rodzajów jonów, wyrażenie takie nie ma ścisłego znaczenia termodynamicznego. Jednakże często wygodnie jest używać potencjałów poszczególnych elektrod; związane z tym trudności usunęło wprowadzenie definicji umownego potencjału zerowego. Szeroko stosowana definicja umownego potencjału zerowego, zbliżona do określenia podanego po raz pierwszy przez Nernsta, jest następująca: potencjał odwracalnej elektrody wodorowej, w której wodór gazowy pod ciśnieniem równym 1 atmosferze znajduje się w równowadze z roztworem jonów wodorowych o aktywności równej jedności, uważa się za równy zeru we wszystkich temperaturach.

Zgodnie z tą definicją potencjał normalny elektrody wodorowej jest umownym potencjałem zerowym [por. równanie (7a)]; potencjały elektrod odniesione do tego umownego zera noszą nazwę potencjałów *w skali wodorowej*. Potencjał ten jest w istocie SEM ogniwa utworzonego z danej elektrody i normalnej elektrody wodorowej. Wielkość ta ma więc określony sens termodynamiczny. Na przykład wyrażony w skali wodorowej potencjał E elektrody M, M^{z_+} (a_{M^+}), odwracalnej względem kationów

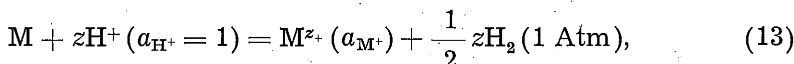
M^{z+} z-wartościowych w roztworze o aktywności a_{M^+}, jest równy SEM ogniwa



$$H_2(1\ \text{Atm})\,|\,H^+(a_{H^+}=1),\ M^{z+}(a_{M^+})\,|\,M,$$

w którym albo nie występuje potencjał dyfuzyjny, albo przyjmuje się, że został on wyeliminowany.

W rozpatrywanym ogniwie zachodzi następująca reakcja:



$$M + zH^+(a_{H^+}=1) = M^{z+}(a_{M^+}) + \frac{1}{2}zH_2(1\ \text{Atm}), \qquad (13)$$

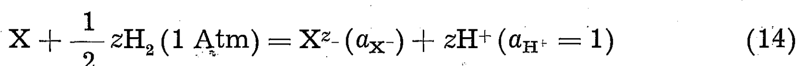
której potencjał termodynamiczny jest równy $-zFE$ wolt-kulombów. Jeżeli a_{M^+} jest równe jedności, potencjał elektrody wynosi E^0, a potencjał termodynamiczny reakcji $-zFE^0$; wielkość ta nosi nazwę *znormalizowanego potencjału termodynamicznego* tworzenia jonów M^{z+}, mimo że w rzeczywistości w reakcji tej zmienia się potencjał termodynamiczny wszystkich reagentów w stanach podstawowych*.

Jeżeli elektroda jest odwracalna względem anionu, np. X^{z-}, jak to ma miejsce w ogniwie



$$X\,|\,X^{z-}(a_{X^-}),\ H^+(a_{H^+}=1)\,|\,H_2(1\ \text{Atm}),$$

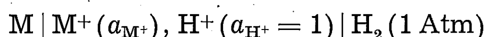
to odpowiednia reakcja ma postać



$$X + \frac{1}{2}zH_2(1\ \text{Atm}) = X^{z-}(a_{X^-}) + zH^+(a_{H^+}=1) \qquad (14)$$

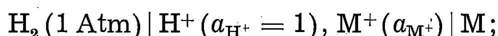
i jej potencjał termodynamiczny będzie wynosił $-zFE^0$. Jest to potencjał termodynamiczny tworzenia jonów X^{z-}, a zatem potencjał termodynamiczny wyładowywania anionów jest równy $+zFE^0$, gdzie E^0 oznacza potencjał normalny.

Znak potencjału elektrody. Umowa dotycząca znaku SEM ogniwa jako całości (str. 226) łącznie z omówionym zagadnieniem potencjałów poszczególnych elektrod określa znak potencjałów elektrod. SEM ogniwa



$$M\,|\,M^+(a_{M^+}),\ H^+(a_{H^+}=1)\,|\,H_2(1\ \text{Atm})$$

będzie oczywiście równa ze znakiem przeciwnym SEM ogniwa



$$H_2(1\ \text{Atm})\,|\,H^+(a_{H^+}=1),\ M^+(a_{M^+})\,|\,M;$$

wobec tego potencjał elektrody oznaczonej M, M^+ powinien być równy co do wartości i przeciwny co do znaku potencjałowi elektrody, oznaczonej odwrotnie, tj. M^+, M. Zgodnie z umową przyjętą dla SEM znak do-

---

* Mówiąc inaczej, przyjmuje się umownie, że potencjał termodynamiczny powstawania jonu wodorowego z wodoru gazowego w warunkach normalnych (standardowych) jest równy zeru (przyp. red. wydania rosyjskiego).

datni przed potencjałem elektrody wyraża tendencję samorzutnego ruchu jonów dodatnich od strony prawej ku lewej lub jonów ujemnych w kierunku przeciwnym w ogniwie, zbudowanym z danej elektrody i elektrody wodorowej. Potencjał elektrody M^+, M wyraża tendencję metalu do przechodzenia do roztworu w postaci jonów, tj. tendencję atomów metalu do utleniania się, podczas gdy potencjał elektrody, oznaczony M, M^+, wykazuje, że jony dążą do wyładowania się, tj. do redukcji.

Pomocnicze elektrody porównawcze. Elektroda kalomelowa. Zasada pomiaru potencjałów elektrod polega na połączeniu elektrody badanej z normalną elektrodą wodorową i zmierzeniu SEM powstałego ogniwa. Z rozmaitych powodów, np. ze względu na trudności sporządzenia elektrody wodorowej lub ze względu na potrzebę wyeliminowania potencjału dyfuzyjnego, opracowano szereg typów pomocniczych elektrod odniesienia, których potencjały względem elektrody wodorowej są znane. Najszerzej stosowana jest elektroda kalomelowa; składa się ona z rtęci stykającej się z roztworem chlorku potasowego nasyconego kalomelem. W elektrodach kalomelowych używa się trzech różnych stężeń chlorku potasowego, a mianowicie 0,1n, 1,0n i roztworu nasyconego. Korzystając z potencjału normalnego opisanej dalej elektrody Ag, $AgCl_{(s)}$, Cl^- otrzymano następujące wartości potencjałów wymienionych wyżej trzech elektrod kalomelowych w skali wodorowej w temperaturach bliskich 25°C [2]

$$\text{Hg, } Hg_2Cl_{2(s)}, \text{ 0,1n KCl} \quad 0{,}3338 - 0{,}00007\ (t - 25);$$

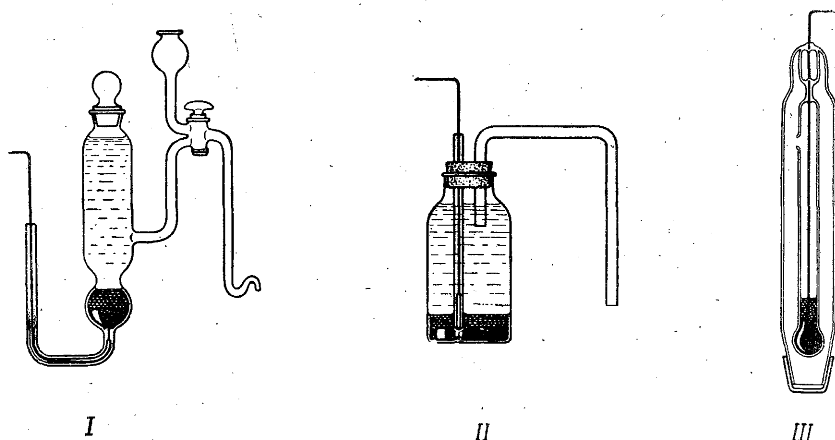
$$\text{Hg, } Hg_2Cl_{2(s)}, \text{ 1,0n KCl} \quad 0{,}2800 - 0{,}00024\ (t - 25);$$

$$\text{Hg, } Hg_2Cl_{2(s)} \text{ nasyc. KCl} \quad 0{,}2415 - 0{,}00076\ (t - 25).$$

Nie można uważać wartości tych za dokładne, ponieważ podczas ich wyznaczania trzeba było uwzględnić potencjały dyfuzyjne lub aktywności poszczególnych jonów; jednakże elektrody kalomelowe, jak to można stwierdzić na podstawie tego rozdziału i następnych (patrz str. 412), są z wielu powodów dogodne do badań elektrochemicznych. W dokładnych pomiarach chętniej stosuje się elektrodę z 0,1n roztworem chlorku potasowego, ponieważ ma ona niski współczynnik temperaturowy. Elektrody kalomelowej z nasyconym roztworem chlorku potasowego używa się często ze względu na prostotę jej sporządzenia oraz dlatego, że użycie klucza elektrolitycznego z roztworem chlorku potasowego usuwa przynajmniej jeden potencjał dyfuzyjny.

W literaturze opisano różne typy naczyń służących do sporządzania elektrod kalomelowych; zwykle zwraca się szczególną uwagę na zabezpieczenie przed dyfuzją obcych elektrolitów do roztworu chlorku potasowego. W celu otrzymania wyników o dobrej odtwarzalności należy stosować czystą rtęć i kalomel; kalomel powinien być wolny od domieszek

związków rtęciowych i od bromków oraz nie powinien być zbyt subtelnie rozdrobniony*. Niewielką ilość rtęci umieszcza się na dnie naczynia, a następnie rtęć pokrywa się pastą przyrządzoną z czystego kalomelu, rtęci i roztworu chlorku potasowego, nasyconego kalomelem. Następnie naczynie napełnia się całkowicie odpowiednim roztworem chlorku potasowego, nasyconego kalomelem. Drut platynowy, wtopiony w rurkę szklaną lub w ściankę naczynia, zapewnia styk elektryczny. Sposób łączenia elektrody kalomelowej z elektrodą badaną w celu utworzenia ogniwa, którego SEM można zmierzyć, zależy od typu naczynia elektrodowego. W naczyniu o specjalnym kształcie, używanym przez niektórych badaczy



72. Różne typy elektrod kalomelowych.

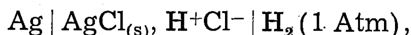
(rys. 72,I), rolę tę spełnia rurka boczna, wtopiona do naczynia, a w prostszych elektrodach, często używanych w praktyce laboratoryjnej (rys. 72,II), stosuje się słoiki mieszczące 50—100 ml roztworu i lewar jako połączenie. W potencjometrach fabrycznych spotyka się elektrody kalomelowe o zwartej budowie; zanurza się je bezpośrednio do roztworu otaczającego elektrodę badaną; zetknięcie cieczy następuje na powierzchni szlifu (rys. 72,III).

Elektroda chlorosrebrna. W dokładnych pomiarach stosuje się często elektrodę srebrną, pokrytą chlorkiem srebra, jako elektrodę porównawczą. Szczególnie często używa się jej do pomiarów potencjałów normalnych w ogniwach, zawierających chlorki, ponieważ wtedy

---

* Jak wiadomo, przy wysokim rozdrobnieniu znacznie rośnie rozpuszczalność substancji, co wpływa w danym przypadku na wielkość potencjału (przyp. red. wydania rosyjskiego).

w takich ogniwach nie ma potencjału dyfuzyjnego. Potencjał normalny elektrody Ag, $AgCl_{(s)}$, Cl^- oznacza się w sposób następujący: SEM ogniwa



$$Ag \,|\, AgCl_{(s)},\, H^+Cl^- \,|\, H_2 (1\ Atm),$$

w którym aktywności jonów wodorowych i chlorowych w roztworze kwasu solnego mają wartości dowolne, można wyrazić za pomocą równania (5)

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}, \tag{15}$$

ponieważ wodór, srebro i chlorek srebra są w stanach podstawowych. Podstawiając do równania (15) zamiast iloczynu $a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}$ wielkość a^2, gdzie a oznacza średnią aktywność kwasu solnego, otrzymamy

$$E = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln a. \tag{16}$$

Równanie to jest oczywiście analogiczne do równania (14) w rozdziale VI i rzeczywiście wartość E^0, otrzymana na str. 242 przez ekstrapolację wyników pomiarów SEM ogniw tego typu, zawierających kwas solny w różnych stężeniach, jest równa bezwzględnej wartości E^0 z równań (15) i (16). Podstawowa zatem SEM rozpatrywanego ogniwa w temperaturze 25°C, a więc i potencjał normalny elektrody $Ag|AgCl_{(s)}$, Cl^- ($a_{Cl^-} = 1$) wynosi [3]

$$E^0 = 0{,}2224\ V.$$

W celu obliczenia potencjału elektrody chlorosrebrnej w roztworze chlorku o dowolnym stężeniu należy oznaczyć aktywność jonów chlorowych w tym roztworze, a następnie można już obliczyć potencjał za pomocą równania (7b).

Opisano szereg metod sporządzania elektrody chlorosrebrnej: małą blaszkę lub spiralę platynową srebrzy się elektrolitycznie z roztworu cyjanosrebrzanu, a następnie srebro częściowo przetwarza się na chlorek srebra stosując elektrodę tę jako anodę w roztworze chlorku. Można również pokryć spiralę z drutu platynowego pastą z tlenku srebra i ogrzewając do około 400°C zredukować tlenek do silnie rozdrobnionego metalu; następnie przez elektrolizę w roztworze chlorku, jak w przypadku poprzednim, pokrywa się srebro chlorkiem srebra. Trzecia metoda polega na termicznym rozkładzie pasty złożonej z chloranu srebra, tlenku srebra i wody, pokrywającej małą spiralę platynową. Otrzymuje się w ten sposób mieszaninę srebra i AgCl. Jeżeli jednak elektrody przygotowane wszystkimi trzema metodami będą przechowywane wystarczająco długo,

to „starzenie się” spowoduje, że różnice między potencjałami tych trzech elektrod będą mniejsze niż 0,02 mV [4].

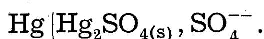
Podczas pomiarów w roztworach bromków lub jodków jako pomocniczych elektrod porównawczych używa się elektrod podobnych do opisanej, lecz zawierających zamiast chlorków bromki lub jodki. Metody sporządzenia tych elektrod i oznaczania ich potencjałów są całkowicie analogiczne do metod stosowanych dla elektrod z chlorku srebra [5].

S i a r c z a n o w e e l e k t r o d y p o r ó w n a w c z e. Do pomiarów w roztworach siarczanów wygodnie jest używać elektrod:



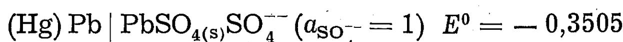
$$(Hg)\,Pb\,|\,PbSO_{4(s)},\,SO_4^{--}$$

i



$$Hg\,|\,Hg_2SO_{4(s)},\,SO_4^{--}.$$

Ich potencjały normalne można oznaczyć stosując odpowiednią ekstrapolację, podobnie jak w przypadku elektrody chlorosrebrnej, lub mierząc potencjał jednej elektrody względem drugiej [6]. Jako najlepsze wartości w temperaturze 25°C można przyjąć



$$(Hg)\,Pb\,|\,PbSO_{4(s)}SO_4^{--}\,(a_{SO_4^{--}} = 1)\quad E^0 = -0{,}3505$$

i

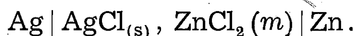


$$Hg\,|\,Hg_2SO_{4(s)},\,SO_4^{--}\,(a_{SO_4^{--}} = 1)\quad E^0 = +0{,}6141.$$

Stosując te elektrody jako porównawcze o znanym potencjale w roztworach siarczanów o dowolnej aktywności, należy określić przedtem aktywność tych roztworów.

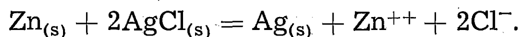
Oznaczanie potencjałów normalnych; c y n k. Wybór metody oznaczania potencjału normalnego elektrody metalowej lub niemetalowej zależy od natury badanej substancji; na różnych przykładach zostaną podane metody stosowane do oznaczania potencjałów elektrodowych.

Jeżeli metal, np. cynk, tworzy rozpuszczalny, dobrze zdysocjowany chlorek, to potencjał normalny tego metalu najlepiej oznaczać w układach bez potencjału dyfuzyjnego, np.



$$Ag\,|\,AgCl_{(s)},\,ZnCl_2\,(m)\,|\,Zn.$$

Gdy przez ogniwo przepłyną 2 faradaye, zajdzie reakcja



$$Zn_{(s)} + 2AgCl_{(s)} = Ag_{(s)} + Zn^{++} + 2Cl^{-}.$$

SEM tego ogniwa wynosi zgodnie z równaniem (2)

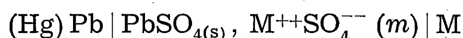
$$E = E^0 - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Ag}\cdot a_{Zn^{++}}\cdot a^2_{Cl^-}}{a_{Zn}\cdot a^2_{AgCl}}, \qquad (17)$$

Ponieważ cynk, chlorek srebra i srebro znajdują się w układzie w postaci fazy stałej, tj. w stanie podstawowym, więc aktywność każdej z tych substancji jest równa jedności; wobec tego z równania (17) otrzymamy

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{++}} \cdot a^2_{Cl^-}. \tag{18}$$

Podstawowa SEM ogniwa E^0 jest równa różnicy potencjałów normalnych elektrod Ag, $AgCl_{(s)}$, Cl^- i Zn, Zn^{++}, przy czym wartość potencjału normalnego Ag, $AgCl_{(s)}$, Cl^- jest znana i wynosi 0,2224 V w temperaturze 25°C. Po wyznaczeniu E^0, wchodzącego do równania (18), można określić wartość potencjału normalnego $E^0_{Zn,Zn^{++}}$ [7]. Wyznaczanie E^0 wykonuje się jedną z metod, opisanych w rozdziale VI w związku z oznaczaniem aktywności i współczynników aktywności; w tym przypadku chodzi o znalezienie E^0 danego ogniwa i zagadnienie to jest identyczne z wyznaczaniem potencjału normalnego.

Inne metale dwuwartościowe. Potencjały normalne szeregu metali dwuwartościowych, tworzących rozpuszczalne i dobrze zdysocjowane siarczany, na przykład kadmu, miedzi, niklu i kobaltu, oraz potencjał normalny cynku oznaczono na podstawie pomiaru SEM ogniw typu



$$(Hg)\,Pb\,|\,PbSO_{4(s)},\ M^{++}SO_4^{--}\ (m)\,|\,M$$

i



$$Hg\,|\,Hg_2SO_{4(s)},\ M^{++}SO_4^{--}\ (m)\,|\,M.$$

Sposób ekstrapolacji jest zasadniczo identyczny ze sposobem opisanym wyżej, a ponieważ potencjały elektrod (Hg)Pb, $PbSO_{4(s)}$, SO_4^{--} i Hg, $Hg_2SO_{4(s)}$, SO_4^{--} są znane, można więc oznaczyć potencjał normalny metalu M. W pewnych przypadkach trudno otrzymać dane, odnoszące się do roztworów rozcieńczonych, i dlatego ekstrapolacja nie daje pewnych wyników. Jednak z pomiarów wykonanych w roztworach średnio stężonych wynika, że siarczany miedzi, niklu, kobaltu i cynku w roztworach ó jednakowych stężeniach zachowują się zupełnie jednakowo, co nasuwa przypuszczenie, że średnie współczynniki aktywności w tych wszystkich przypadkach są takie same. Dla roztworu siarczanu cynkowego wartości współczynników aktywności są znane, ponieważ pomiary SEM wykonano w rozcieńczeniu wystarczającym dla dokładnej ekstrapolacji i wyznaczenia E^0. Przyjęto założenie, że średnie współczynniki aktywności wszystkich czterech siarczanów w roztworach o jednakowych siłach jonowych są sobie równe. Z podanych więc dalej równań można otrzymać odpowiednie wartości E^0

ogniw o zmierzonej SEM zawierających siarczan miedziowy, niklawy lub kobaltawy

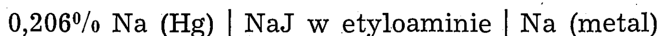
$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{M^{++}} \cdot a_{SO_4^{--}} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\pm}^2 =$$

$$= E^0 - \frac{RT}{F} \ln m_{\pm} - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}, \qquad (19)$$

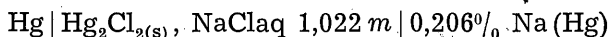
przy czym $m_{\pm}$ jest równe molarności m roztworu siarczanu.

M e t a l e a l k a l i c z n e. Oznaczanie potencjałów normalnych metali alkalicznych jest specjalnie trudne wskutek ich gwałtownej reakcji z wodą. Trudność tę pokonano przeprowadzając pomiary za pomocą rozcieńczonych amalgamatów, które reagują z wodą powoli (por. str. 238). Potencjał amalgamatu porównuje się następnie z potencjałem czystego metalu w rozpuszczalniku niewodnym, który nie działa na metale alkaliczne [8].

SEM trwałego i dobrze odtwarzalnego ogniwa


0,206% Na (Hg) | NaJ w etyloaminie | Na (metal)

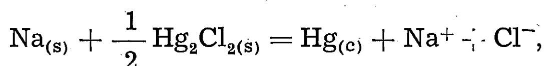
w temperaturze 25°C wynosi 0,8449 V niezależnie od stężenia roztworu jodku sodowego; ponieważ reakcja zachodząca w ogniwie polega tylko na przeniesieniu sodu z czystego metalu do rozcieńczonego amalgamatu, SEM nie powinna zależeć od natury rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej. SEM ogniwa


$Hg | Hg_2Cl_{2(s)}$, NaClaq 1,022 m | 0,206% Na (Hg)

w temperaturze 25°C wynosi 2,1582 V, a więc SEM ogniwa


$Hg | Hg_2Cl_{2(s)}$, NaClaq 1,022 m | Na

wynosi 3,0031 V. Podczas przepływu 1 faradaya w ogniwie tym zachodzi następująca reakcja:


$$Na_{(s)} + \frac{1}{2} Hg_2Cl_{2(s)} = Hg_{(c)} + Na^+ + Cl^-,$$

a SEM ogniwa można wyrazić równaniem

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Na^+} \cdot a_{Cl^-} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm}^2 =$$

$$= E^0 - \frac{2RT}{F} \ln m_{\pm} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}, \qquad (20)$$

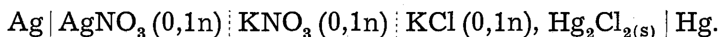
gdzie molarność średnia $m_{\pm}$ jest równa molarności m roztworu chlorku sodowego. Z innych pomiarów wiadomo (patrz rozdział VI), że średni

współczynnik aktywności chlorku sodowego o molarności 1,022 wynosi 0,655; wprowadzając te wartości do równania (20) łatwo można obliczyć, że E^0 w temperaturze 25°C wynosi 2,9826 V. Potencjał normalny elektrody Hg, $Hg_2Cl_{2(s)}$, Cl^- wynosi 0,2680*, a więc potencjał normalny elektrody sodowej $Na|Na^+(a_{Na^+} = 1)$ w temperaturze 25°C ma wartość

$$E^0 = -2,7146 \text{ V}.$$

O g n i w a z p o t e n c j a ł e m d y f u z y j n y m. W poprzednich przykładach można było korzystać z ogniw bez potencjału dyfuzyjnego, co jednak nie zawsze jest możliwe; odpowiednie sole mogą być trudno rozpuszczalne, mogą hydrolizować lub ich dysocjacja może przebiegać w sposób niedokładnie znany, mogą w końcu istnieć inne przyczyny, uniemożliwiające — przynajmniej obecnie — stosowanie ogniw bez potencjału dyfuzyjnego. W takich warunkach należy wybrać stosunkowo proste typy granicy zetknięcia cieczy, np. zetknięcie dwóch roztworów o tym samym stężeniu, zawierających wspólny jon, lub dwóch roztworów tej samej substancji o różnych stężeniach. W tych przypadkach potencjały dyfuzyjne, jak wykazano w rozdziale VI, można obliczyć z wystarczającą dokładnością.

Metodę stosowaną w tych przypadkach można wyjaśnić na przykładzie oznaczania potencjału normalnego srebra, dla którego jedyną solą nadającą się do tego celu jest azotan. Ponieważ najpewniejsze elektrody porównawcze zawierają roztwory chlorków, więc między roztworami w ogniwie należy umieścić klucz elektrolityczny



$$Ag\,|\,AgNO_3\,(0{,}1n)\,\vdots\,KNO_3\,(0{,}1n)\,\vdots\,KCl\,(0{,}1n),\ Hg_2Cl_{2(s)}\,|\,Hg.$$

Obie granice zetknięcia cieczy, zaznaczone linią przerywaną, są tego rodzaju, że pozwala to na zastosowanie równania Lewisa i Sargenta. SEM całego ogniwa wynosi 0,3992 V, a obliczone potencjały dyfuzyjne wynoszą w sumie −0,0007 V; zatem w ogniwie



$$Ag\,|\,AgNO_3\,(0{,}1n)\,\|\,KCl\,(0{,}1n),\ Hg_2Cl_{2(s)}\,|\,Hg,$$

w którym podwójna linia pionowa oznacza, że wyeliminowano potencjał dyfuzyjny między obu roztworami, SEM w temperaturze 25°C wynosi 0,3992 − 0,0007 = 0,3985 V. Wiadomo, że potencjał elektrody Hg,

* Wartość tę otrzymano z pomiarów, w których stwierdzono, że różnica potencjałów elektrod Hg, $Hg_2Cl_{2(s)}$ i Ag, $AgCl_{(s)}$ w tym samym roztworze chlorku w temperaturze 25°C wynosi 0,0456 V.

$Hg_2Cl_{2(s)}$, KCl (0,1n) jest równy 0,3338 V (patrz str. 279), a więc potencjał elektrody Ag, $AgNO_3$ (0,1n) wynosi 0,7323 V. Potencjał elektrody srebrnej można wyrazić za pomocą równania (9)

$$E = E^0_{Ag,Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}, \tag{21}$$

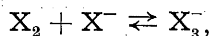
gdzie chociaż E znane jest doświadczalnie, to jednak aktywność jonów srebra w 0,1n roztworze azotanu srebra jest oczywiście niemożliwa do wyznaczenia. Z tego powodu należy przyjąć pewne założenie, które zwykle się czyni, że aktywność jonu srebra w roztworze azotanu srebra jest równa średniej aktywności jonów w tym roztworze. Średni współczynnik aktywności 0,1n roztworu azotanu srebra wynosi 0,733, a zatem średnia aktywność, odpowiadająca a_{Ag^+} w równaniu (21), jest równa 0,0733. Ponieważ E jest równe 0,7323 V, więc łatwo jest wyznaczyć, że E^0_{Ag,Ag^+} w temperaturze 25°C wynosi 0,7994 V.

Elektrody chlorowcowe. Zasada oznaczania potencjałów normalnych jest prosta. Oznaczenia te polegają na pomiarach potencjału elektrody platynowej, pokrytej warstewką czerni platynowej lub irydowej, zanurzonej w roztworze kwasu chlorowcowodorowego lub soli chlorowca i otoczonej wolnym chlorowcem. Źródło niepewności w pomiarze związane z występowaniem potencjału dyfuzyjnego można usunąć stosując jako elektrodę porównawczą odpowiednią elektrodę chlorowcową, srebrną lub rtęciawą. Jednak pomiary w praktyce komplikują się na skutek tego, że oprócz głównych procesów elektrodowych możliwe są reakcje uboczne:



$$X_2 + H_2O \rightleftarrows HXO + H^+ + X^-$$

i



$$X_2 + X^- \rightleftarrows X_3^-,$$

gdzie X_2 oznacza cząsteczkę chlorowca. Reakcja pierwsza zachodzi na pewno w przypadku chloru i bromu, a druga — w przypadku bromu i jodu. Wpływ reakcji pierwszej na wyniki pomiarów można prawie zupełnie wyeliminować przez stosowanie roztworów kwaśnych, lecz spadek stężenia jonów chlorowca wskutek ich przejścia w jony zespolone należy uwzględnić w oparciu o znajomość stałej równowagi tej reakcji.

W układzie X_2, X^- zachodzi reakcja elektrodowa

$$X^- = \frac{1}{2} X_2 + \varepsilon,$$

a więc zgodnie z tym, co podano poprzednio (patrz str. 274) potencjał takiej elektrody wyraża się równaniem

$$E = E^0_{X_2,X^-} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{X_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{X^-}}.$$

W przypadku chloru i bromu jako stany podstawowe można obrać gazy pod ciśnieniem 1 Atm i zakładając, że zachowują się one jak gazy doskonałe, co jest prawie zupełnie słuszne dla niskich ciśnień, można równanie (22) przekształcić następująco:

$$E = E^0_{X_2,X^-} + \frac{RT}{2F} \ln p_{X_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{X^-}, \tag{23}$$

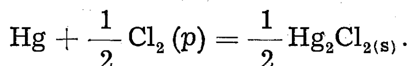
gdzie p_{X_2} oznacza ciśnienie gazu wyrażone w atmosferach.

W ogniwie



$$Cl_2(p)\,|\,\text{roztwór HCl, } Hg_2Cl_{2(s)}\,|\,Hg$$

podczas przepływu 1 faradaya zachodzi reakcja



$$Hg + \frac{1}{2} Cl_2\,(p) = \frac{1}{2} Hg_2Cl_{2(s)}.$$

Wobec tego SEM niezależnie od natury elektrolitu, o ile jest to roztwór chlorku, wyraża się równaniem

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln p_{Cl_2}, \tag{24}$$

skąd

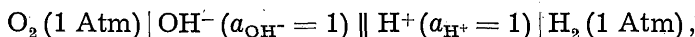
$$E^0 = E - \frac{RT}{2F} \ln p_{Cl_2}, \tag{25}$$

w którym ciśnienie chloru wyrażono w atmosferach. Podstawowa SEM tego ogniwa, wyrażona równaniem (25), jest równa różnicy potencjałów normalnych elektrod Cl_2 (1 Atm), Cl^- i Hg, $Hg_2Cl_{2(s)}$, Cl^-. Ponieważ ten ostatni w temperaturze 25°C wynosi 0,2680 V, więc można obliczyć potencjał normalny pierwszej elektrody, gdy E^0 rozpatrywanego ogniwa jest znane. Ogniwo to jest identyczne z ogniwem opisanym na str. 264 i dane w ostatniej kolumnie tablicy 48 przedstawiają wartości E^0, odpowiadające równaniu (25). Jeżeli zatem przyjąć w przybliżeniu E_2 w temperaturze 25°C jako równe 1,090 V, to potencjał normalny elektrody chlorowej w temperaturze 25°C wynosi 1,090+0,2680=1,358 V.

Potencjały normalne bromu i jodu oznaczono metodami, w pewnym stopniu podobnymi do już opisanych; w przypadku bromu wyniki pomiarów można wyrazić dwoma sposobami w zależności od wyboru stanu podstawowego. Może to być albo stan gazowy o ciśnieniu 1 atmosfery,

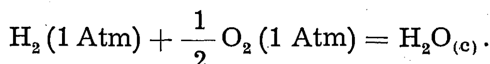
albo stan ciekły. Dla jodu jako stan podstawowy przyjęto stan stały; używa się wtedy roztworu nasyconego fazą stałą [9]. Potencjału normalnego fluoru nie oznacza się bezpośrednio; jego wartość oblicza się z wartości potencjałów termodynamicznych, otrzymanych z danych termochemicznych i z entropii [10].

E l e k t r o d a t l e n o w a. Potencjał normalny elektrody tlenowej nie da się oznaczyć bezpośrednio na drodze pomiaru SEM, ponieważ elektroda ta jest nieodwracalna (por. str. 416). Można jednak tę wartość oznaczyć drogą pośrednią. Zadanie polega na wyznaczeniu SEM ogniwa



$$O_2\,(1\ \mathrm{Atm})\,|\,OH^-\,(a_{OH^-}=1)\,\|\,H^+\,(a_{H^+}=1)\,|\,H_2\,(1\ \mathrm{Atm}),$$

w którym podczas przepływu dwóch faradayów zachodzi w istocie następująca reakcja:



$$H_2\,(1\ \mathrm{Atm}) + \frac{1}{2}\,O_2\,(1\ \mathrm{Atm}) = H_2O_{(c)}\,.$$

Należy znaleźć wartość normalnego potencjału termodynamicznego (ΔG^0) tego procesu, równą $-2FE^0$, gdzie E^0 oznacza podstawową SEM ogniwa.

Zgodnie z równaniem (1)

$$\Delta G^0 = -RT\ln K,$$

gdzie następujący iloraz wyraża K danej reakcji:

$$K = \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2}\cdot a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}. \tag{26}$$

Aktywność wody ciekłej przyjmuje się za równą jedności, gdyż jest to zwykły stan podstawowy wody, a aktywności wodoru i tlenu są określone ich ciśnieniami, ponieważ gazy te pod niskim ciśnieniem nieznacznie odbiegają od stanu gazu doskonałego; wobec tego równanie (26) w takim przypadku można napisać w sposób następujący:

$$K_p = \frac{1}{p_{H_2}\cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}. \tag{27}$$

Badając w wysokich temperaturach dysocjację pary wodnej na wodór i tlen stwierdzono, że zależność od temperatury stałej równowagi K_p' określonej równaniem

$$K_p' = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}\cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$$

można wyrazić za pomocą takiej zależności potencjału termodynamicznego od temperatury

$$\Delta G^{0\prime} = -57\,410 + 0{,}94T \ln T + 1{,}65 \cdot 10^{-3}T^2 - 3{,}7 \cdot 10^{-7}T^3 + 3{,}92T .$$

Zakładając, że równanie to jest słuszne w zwykłych temperaturach, otrzymuje się w przypadku 25°C

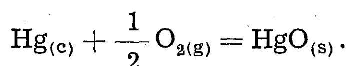
$$-RT \ln K_p' = \Delta G^{0\prime} = -54\,600 \text{ cal}; \quad (28)$$

$\Delta G^{0\prime}$ jest to potencjał termodynamiczny przejścia (pod ciśnieniem atmosferycznym) 1 mola wodoru gazowego i 0,5 mola tlenu gazowego w 1 mol pary wodnej. Jednakże dla rozwiązania postawionego zadania należy znać potencjał termodynamiczny reakcji przejścia pod ciśnieniem atmosferycznym wodoru i tlenu w ciekłą wodę, tj. w parę wodną o prężności 23,7 mm w temperaturze 25°C. Różnica między tymi wartościami potencjałów termodynamicznych wynosi w temperaturze 25°C

$$RT \ln \frac{23{,}7}{760} = -2050 \text{ cal},$$

a zatem szukana wielkość $\Delta G^0 = -54\,600 - 2050 = -56\,650$ cal.

Istnieje jeszcze zupełnie inna metoda oznaczania potencjału termodynamicznego tej reakcji; opiera się ona częściowo na pomiarach SEM, a częściowo na danych dotyczących równowagi reakcji. Z pomiarów prężności dysocjacji tlenku rtęciowego w różnych temperaturach można obliczyć potencjał termodynamiczny reakcji



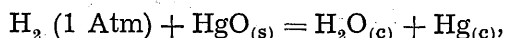
$$Hg_{(c)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = HgO_{(s)} .$$

Przeliczony na 25°C wynosi on $-13\,940$ cal. SEM ogniwa odwracalnego



$$Hg \,|\, HgO_{(s)}, \text{KOHaq} \,|\, H_2 \text{ (1 Atm)}$$

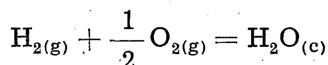
w temperaturze 25°C wynosi więc 0,9264 V, a zatem potencjał termodynamiczny reakcji



$$H_2 \text{ (1 Atm)} + HgO_{(s)} = H_2O_{(c)} + Hg_{(c)},$$

która zachodzi w ogniwie podczas przepływu 2 faradayów, jest równy $-2 \cdot 96\,500 \cdot 0{,}9264$ wolt-kulombów, tj. $-42\,760$ cal. Tyle wynosi również potencjał termodynamiczny reakcji, ponieważ i substraty, i produkty

reakcji są w stanach podstawowych*. Dodanie obu wyników daje wartość znormalizowanego potencjału termodynamicznego reakcji



$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = H_2O_{(c)}$$

wynoszącego w temperaturze 25°C —56 700 cal.

Szereg różnych metod oznaczania potencjału termodynamicznego reakcji syntezy wody prowadzi do zgodnych wyników, na których podstawie można przyjąć, że potencjał termodynamiczny tej reakcji w temperaturze 25°C wynosi —56 700 cal, a ponieważ jest on równy $-2FE^0$, więc podstawowa SEM ogniwa tlenowo-wodorowego w temperaturze 25°C wynosi

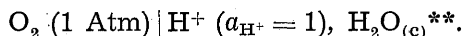
$$\frac{56\,700 \cdot 4{,}185}{2 \cdot 96\,500} = 1{,}229 \text{ V}.$$

Mogłoby się wydawać, że ta SEM jest równa potencjałowi normalnemu elektrody tlenowej. Tak jednak nie jest, gdyż obliczona SEM jest podstawową siłą elektromotoryczną ogniwa



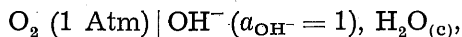
$$O_2 \text{ (1 Atm)} \mid \text{woda} \mid H_2 \text{ (1 Atm)},$$

w którym i wodór, i tlen stykają się z tym samym roztworem, o aktywności czystej wody. Jeżeli aktywność jonów wodorowych w tym roztworze równa jest jedności, to potencjał elektrody wodorowej zgodnie z założeniem będzie równy zeru, a zatem 1,229 V jest potencjałem elektrody



$$O_2 \text{ (1 Atm)} \mid H^+ (a_{H^+} = 1),\ H_2O_{(c)}\text{**}.$$

Potencjał normalny tlenu, zgodnie z definicją, odnosi się do elektrody



$$O_2 \text{ (1 Atm)} \mid OH^- (a_{OH^-} = 1),\ H_2O_{(c)},$$

przy czym aktywność jonów wodorotlenowych w roztworze równa jest jedności. Iloczyn jonowy czystej wody w temperaturze 25° C, jak wiadomo (patrz rozdział IX), wynosi

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = 1{,}008 \cdot 10^{-14},$$

---

* Może zachodzić konieczność nieznacznej poprawki, ponieważ aktywność wody w roztworach KOH jest nieco mniejsza od jedności.

** Nie jest to zupełnie dokładne. Jak już podano w tekście, potencjał 1,229 V odnosi się do wypadku, gdy aktywność wody jest równa jedności. Łatwo można spostrzec, że w ogniwie, w którym aktywność H^+ jest równa jedności, a_{H_2O} nie może być równe jedności. Zatem wartość teoretyczna potencjału 1,229 odpowiada potencjałowi termodynamicznemu ogniwa, w którym przy elektrodzie ujemnej a_{H^+}, a przy dodatniej $\frac{a_{H_2O}}{a^2_{H^+}}$ jest równe 1; potencjał dyfuzyjny jest równy zeru (przyp. red. wydania rosyjskiego).

a zatem 1,229 V jest potencjałem elektrody tlenowej o ciśnieniu tlenu równym 1 Atm, gdy aktywność jonów wodorotlenowych wynosi $1{,}008\cdot 10^{-14}$. Potencjał normalny elektrody tlenowej w przypadku aktywności jonów wodorotlenowych, równej jedności, można oznaczyć na podstawie równania (9b), które w tym przypadku przybierze postać

$$E = E^0_{O_2,OH^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{OH^-};$$

w temperaturze 25°C po podstawieniu wartości liczbowych otrzymamy

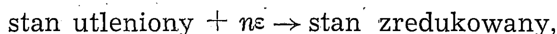
$$1{,}229 = E^0_{O_2,OH^-} - 0{,}05915 \lg(1{,}008 \cdot 10^{-14}),$$

skąd

$$E^0_{O_2,OH^-} = 0{,}401\ \mathrm{V}. \tag{29}$$

Potencjały normalne elektrod. Potencjały normalne szeregu elektrod oznaczono na podstawie metod już opisanych i podobnych, polegających na pomiarach SEM lub potencjału termodynamicznego, i odpowiednich obliczeń. Niektóre wyniki w temperaturze 25°C podano w tablicy 49*.

Należy zauważyć, że znaki potencjałów elektrod w każdym przypadku odpowiadają tendencji do przechodzenia elektryczności dodatniej ze strony prawej ku lewej lub elektryczności ujemnej ze strony lewej ku prawej. Dlatego wartości potencjałów w tablicy 49, pomnożone przez $-nF$, podają *znormalizowany potencjał termodynamiczny* reakcji



stan utleniony + $n\varepsilon$ → stan zredukowany,

przy czym odpowiednie wartości dla wodoru przyjęto umownie za równe zeru. Dla procesów odwrotnych znaki potencjałów należy zmienić na przeciwne.

Ponieważ korzystając z przytoczonych w tablicy 49 potencjałów można obliczyć wartości potencjałów termodynamicznych reakcji utleniania (jeżeli używa się terminu utlenianie w jego najogólniejszym znaczeniu), to potencjały te mogą być nazwane *potencjałami utleniania*; potencjały procesów przeciwnych, tj. potencjały o znaku przeciwnym, noszą nazwę *potencjałów redukcji*.

Potencjały elektrod w roztworach niewodnych. Wiele pomiarów o różnej dokładności wykonano dla ogniw zawierających roztwory substancji w rozpuszczalnikach niewodnych. W dawniejszych pracach usiłowano ustalić związek między potencjałami jednakowych elektrod w roztworach wodnych i niewodnych. Każda próba połączenia w jedno ogniwo dwu elektrod, zanurzonych w różnych roztworach, skazana jest na nie-

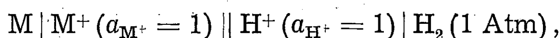
* Pełniejsze tablice znajdują się na końcu książki.

Potencjały normalne w temperaturze 25°C

Elektroda	Reakcja	Potencjał	Elektroda	Reakcja	Potencjał
Li, Li^{+}	$Li \rightleftarrows Li^{+} + \varepsilon$	— 3,024	H_2, OH^{-}	$\frac{1}{2} H_2 + OH^{-} \rightleftarrows H_2O + \varepsilon$	— 0,828
K, K^{+}	$K \rightleftarrows K^{+} + \varepsilon$	— 2,924	O_2, OH^{-}	$2OH^{-} \rightleftarrows \frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2\varepsilon$	+ 0,4011
Na, Na^{+}	$Na \rightleftarrows Na^{+} + \varepsilon$	— 2,714	Cl_2 (gaz), Cl^{-}	$Cl^{-} \rightleftarrows \frac{1}{2} Cl_2 + \varepsilon$	+ 1,358
Zn, Zn^{++}	$Zn \rightleftarrows Zn^{++} + 2\varepsilon$	— 0,761	Br_2 (ciecz), Br^{-}	$Br^{-} \rightleftarrows \frac{1}{2} Br_2 + \varepsilon$	+ 1,066
Fe, Fe^{++}	$Fe \rightleftarrows Fe^{++} + 2\varepsilon$	— 0,441	J_2 (stały), J^{-}	$J^{-} \rightleftarrows \frac{1}{2} J_2 + \varepsilon$	+ 0,536
Cd, Cd^{++}	$Cd \rightleftarrows Cd^{++} + 2\varepsilon$	— 0,402	Ag, AgCl (stały), Cl^{-}	$Ag + Cl^{-} \rightleftarrows AgCl + \varepsilon$	+ 0,2224
Co, Co^{++}	$Co \rightleftarrows Co^{++} + 2\varepsilon$	— 0,283	Ag, AgBr (stały), Br^{-}	$Ag + Br^{-} \rightleftarrows AgBr + \varepsilon$	+ 0,0711
Ni, Ni^{++}	$Ni \rightleftarrows Ni^{++} + 2\varepsilon$	— 0,236	Ag, AgJ (stały), J^{-}	$Ag + J^{-} \rightleftarrows AgJ + \varepsilon$	— 0,1522
Sn, Sn^{++}	$Sn \rightleftarrows Sn^{++} + 2\varepsilon$	— 0,140	Hg, Hg_2Cl_2 (stały), Cl^{-}	$Hg + Cl^{-} \rightleftarrows \frac{1}{2} Hg_2Cl_2 + \varepsilon$	+ 0,2680
Pb, Pb^{++}	$Pb \rightleftarrows Pb^{++} + 2\varepsilon$	— 0,126	Hg, Hg_2SO_4 (stały), SO_4^{--}	$2Hg + SO_4^{--} \rightleftarrows Hg_2SO_4 + 2\varepsilon$	+ 0,6141
H_2, H^{+}	$\frac{1}{2} H_2 \rightleftarrows H^{+} + \varepsilon$	± 0,000			
Cu, Cu^{++}	$Cu \rightleftarrows Cu^{++} + 2\varepsilon$	+ 0,340			
Ag, Ag^{+}	$Ag \rightleftarrows Ag^{+} + \varepsilon$	+ 0,799			
Hg, Hg_2^{++}	$Hg \rightleftarrows \frac{1}{2} Hg_2^{++} + \varepsilon$	+ 0,799			

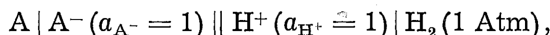
powodzenie na skutek istnienia dużych i nieokreślonych różnic potencjałów, powstających na granicy zetknięcia cieczy. Obecnie zrozumiano, że jedyną zadowalającą metodą rozwiązania tego zagadnienia jest rozpatrywanie każdego z rozpuszczalników jako ośrodka zupełnie niezależnego i zaniechanie prób ustalenia bezpośredniego związku między wynikami otrzymanymi w roztworach wodnych i niewodnych. Ponieważ równania wyprowadzone w tym i w poprzednich rozdziałach nie zależą od natury rozpuszczalnika, więc można je stosować do ogniw zawierających roztwory niewodne.

Przyjmując umownie, że potencjał normalnej elektrody wodorowej, tj. elektrody z gazem doskonałym pod ciśnieniem atmosferycznym, w roztworze o aktywności jonów wodorowych równej jedności, równy jest zeru, i stosując metody podobne do już opisanych wyznaczono potencjały normalne szeregu elektrod w alkoholu metylowym, etylowym i w ciekłym amoniaku. Wartości otrzymane są równe SEM ogniwa



$$M \,|\, M^{+}(a_{M^{+}} = 1) \,||\, H^{+}(a_{H^{+}} = 1) \,|\, H_2\,(1\ \mathrm{Atm}),$$

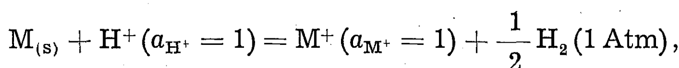
jeżeli M oznacza metal, lub ogniwa



$$A \,|\, A^{-}(a_{A^{-}} = 1) \,||\, H^{+}(a_{H^{+}} = 1) \,|\, H_2\,(1\ \mathrm{Atm}),$$

jeżeli A oznacza układ dostarczający anionów.

Mogłoby się wydawać na pierwszy rzut oka, że SEM nie powinna zależeć od natury rozpuszczalnika, ponieważ reakcja zachodząca w ogniwie, np. w pierwszym przypadku



$$M_{(s)} + H^{+}(a_{H^{+}} = 1) = M^{+}(a_{M^{+}} = 1) + \frac{1}{2} H_2\,(1\ \mathrm{Atm}),$$

jest identyczna we wszystkich rozpuszczalnikach. Należy jednak pamiętać, że jony M^{+} i jony H^{+} ulegają w roztworach solwatacji; wobec tego jony istniejące w odpowiednich rozpuszczalnikach są zupełnie różne od siebie w każdym wypadku i potencjał termodynamiczny reakcji zależy od natury rozpuszczalnika. Zagadnienie to zostanie rozważone dalej bardziej szczegółowo.

W tablicy 50 potencjały normalne elektrod w trzech rozpuszczalnikach niewodnych porównano z wartościami potencjałów normalnych elektrod w roztworach wodnych [11]; chociaż potencjał normalny elektrody wodorowej dla każdego roztworu przyjmuje się umownie za równy zeru, to rzeczywiste potencjały tych elektrod w różnych ośrodkach mogą się znacznie różnić od siebie.

Można jednak porównywać z sobą wartości potencjałów normalnych elektrod w każdym z rozpuszczalników, przy czym między wartościami dla

Tablica 50

Potencjały normalne elektrod w różnych rozpuszczalnikach w temperaturze 25°C

Elektroda	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	NH_3 (—50°C)
Li, Li^+	— 3,024	— 3,095	— 3,042	—
K, K^+	— 2,924	—	—	— 1,98
Na, Na^+	— 2,714	— 2,728	— 2,657	— 1,84
Zn, Zn^{++}	— 0,761	—	—	— 0,52
Cd, Cd^{++}	— 0,402	—	—	— 0,18
Tl, Tl^+	— 0,338	— 0,379	— 0,343	—
Pb, Pb^{++}	— 0,126	—	—	+ 0,33
H_2, H^+	± 0,000	± 0,000	± 0,000	± 0,009
Cu, Cu^{++}	+ 0,340	—	—	+ 0,43
Ag, Ag^+	+ 0,799	+ 0,764	+ 0,749	+ 0,83
Cl_2, Cl^-	+ 1,358	+ 1,116	+ 1,048	+ 1,28*
Br_2, Br^-	+ 1,066	+ 0,837	+ 0,777	+ 1,08*
J_2, J^-	+ 0,536	+ 0,357	+ 0,305	+ 0,70*

różnych elektrod w wybranych czterech rozpuszczalnikach widać znaczne podobieństwo. Tendencja do przebiegu reakcji w kierunku $M \rightarrow M^+ + \varepsilon$, rosnąca ze wzrostem wartości potencjału ujemnego elektrody, ma we wszystkich przypadkach wartość najbardziej ujemną dla metali alkalicznych, a najbardziej dodatnią dla metali szlachetnych, np. srebra. Potencjały normalne chlorowców we wszystkich czterech rozpuszczalnikach wykazują identyczną kolejność.

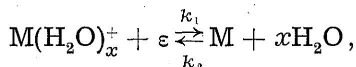
Bezwzględne potencjały elektrod. Rozpatrywane dotychczas potencjały elektrod stanowiły SEM ogniw, powstających przez połączenie danej elektrody z normalną elektrodą wodorową. Potencjał elektrody, jak już wykazano, zależy od aktywności poszczególnych rodzajów jonów. Pojęcie to nie ma więc żadnego znaczenia termodynamicznego [12]; niemniej jednak bezwzględna różnica potencjałów między elektrodą i roztworem stanowi niewątpliwie wielkość interesującą pod względem teoretycznym. Próbowano wielokrotnie sporządzać tzw. elektrody zerowe, które nie wykazywałyby różnicy potencjałów między metalem i roztworem; w przypadku sporządzenia takiej elektrody po połączeniu jej z dowolną inną elektrodą można by zmierzyć jej potencjał bezwzględny. Jednakże znane typy elektrod nie mają własności elektrody zerowej**.

* Obliczone na podstawie danych o potencjale termodynamicznym w przybliżeniu w 0°C.

** Na podstawie prac wykonanych przez A. N. Frumkina stwierdzono, że przyczyna tego polega na tym, że rzekoma elektroda zerowa, za jaką uważano np. elektrodę rtęciową kroplową, pozwala na pomiar względem potencjału elektrody,

Czynione są próby oznaczenia bezwzględnych potencjałów poszczególnych elektrod na drodze obliczania energii solwatacji poszczególnych jonów oraz innymi analogicznymi metodami. Mimo że różne metody oznaczania potencjału termodynamicznego solwatacji jonów prowadzą do wartości zbliżonych [13÷15], należy podkreślić, że jest wątpliwe, czy wyniki te można stosować do oznaczania potencjałów bezwzględnych [16]. Dlatego zagadnienia potencjałów poszczególnych elektrod nie można jeszcze uważać za całkowicie rozwiązane.

Szybkości procesów elektrodowych. Gdy metal M zanurzony jest w roztworze zawierającym jony $M(H_2O)_x^+$, a rozpuszczalnikiem jest woda, metal wykazuje wtedy tendencję do przechodzenia do roztworu w postaci jonów, a jony z roztworu — do wydzielania się na metalu; zachodzą wtedy jednocześnie dwa procesy zgodnie ze schematem reakcji odwracalnej



$$M(H_2O)_x^+ + \varepsilon \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} M + xH_2O,$$

przy czym jony $M(H_2O)_x^+$ będą się znajdowały w roztworze, a elektrony ε — w metalu. W chwili osiągnięcia równowagi ustala się potencjał odwracalny elektrody i obie reakcje biegną z jednakową szybkością.

Według nowych poglądów [17] szybkość procesu jest równa stałej szybkości reakcji, odpowiedniej dla obranych stanów podstawowych, pomnożonej przez aktywności substancji reagujących. Jeżeli przez k_1 i k_2 oznaczymy stałe szybkości podanych reakcji właściwej i odwrotnej, gdy nie ma żadnej różnicy potencjałów, a przez a^+ — aktywność solwatowanych jonów w roztworze, to szybkości tych procesów są odpowiednio równe $k_1 a_+$ i k_2, ponieważ aktywność metalu w stanie stałym jest umownie równa jedności. Jeżeli k_2 jest większe od $k_1 a_+$, tj. jeżeli w przypadku niewystępowania różnicy potencjałów na elektrodzie reakcja polegająca na przejściu jonów z metalu do roztworu biegnie z szybkością większą niż reakcja wyładowywania jonów, to kationy będą przechodziły z me-

---

której ładunek powierzchni jest równy zeru, a nie różnica potencjałów między nią i roztworem; mimo bowiem braku naboju na powierzchni elektrody występuje na elektrodzie skok potencjału spowodowany rozkładem elektronów przy powierzchni metalu i adsorpcją cząsteczek rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej, mających moment dipolowy.

Próby obejścia zasadniczych trudności przy termodynamicznym obliczaniu bezwzględnych potencjałów poszczególnych elektrod, energii solwatacji itp., podane w oryginale książki Glasstone'a, nie mają obecnie żadnej wartości i dlatego zostały w przekładzie pominięte. Należy podkreślić, że pojęcie potencjału pojedynczej elektrody ma zupełnie określone znaczenie. Patrz: M. И. Темкин, *Изв. Ан. СССР, Отделение хим. наук,* 235 (1946). (przyp. red. wydania rosyjskiego).

talu do roztworu szybciej niż z roztworu do metalu. Na skutek tego metal będzie się ładował ujemnie, a kationy będą się gromadziły w roztworze przy powierzchni elektrody, przy czym powstanie tzw. *podwójna warstwa elektryczna* (patrz rozdział XVI)*. Różnica potencjałów w tej warstwie podwójnej jest potencjałem elektrody. Powstanie podwójnej warstwy z odpowiadającą jej różnicą potencjałów utrudnia przejście jonów z ujemnie naładowanego metalu do roztworu, natomiast wyładowanie jonów metalu, tj. reakcja nazwana poprzednio reakcją właściwą, jest ułatwiona. Gdy zostanie osiągnięta równowaga, obie reakcje biegną z tą samą szybkością, a potencjał elektrody przybiera swą wartość odwracalną.

Jeżeli E oznacza różnicę potencjałów w podwójnej warstwie, utworzonej dzięki nabojom w metalu i jonom w roztworze, to można przyjąć, że część α tej różnicy utrudnia wyładowanie jonów, a pozostała część $1 - \alpha$ sprzyja procesowi odwrotnemu, tj. przechodzeniu jonów z metalu do roztworu. Wartość α zawiera się między zerem a jednością, jednak dla rozwiązania zadania polegającego na obliczeniu potencjału w stanie równowagi nie trzeba znać tej wartości, ponieważ znika ona w ostatnim etapie. Podczas przejścia przez warstwę podwójną potencjał termodynamiczny wyładowujących się jonów zmniejsza się o αzFE, gdzie z oznacza wartościowość jonu; potencjał termodynamiczny atomów przechodzących do roztworu w postaci jonów wzrasta o wielkość $(1 - \alpha)zFE$. Na skutek tych zmian potencjału termodynamicznego w przypadku istnienia różnicy potencjałów E w warstwie podwójnej szybkości rozpatrywanych reakcji wynoszą:

$$\text{szybkość wyładowania jonów} = k_1 a_+ e^{-\frac{\alpha zFE}{RT}},$$

$$\text{szybkość przechodzenia jonów do roztworu} = k_2 e^{+\frac{(1-\alpha)zFE}{RT}},$$

gdzie, jak już wykazano, szybkości obu procesów w przypadku braku różnicy potencjałów w warstwie podwójnej wynoszą odpowiednio $k_1 a_+$ i k_2. W stanie równowagi szybkości obu procesów powinny być równe, a zatem

$$k_1 a_+ e^{-\frac{\alpha zFE}{RT}} = k_2 e^{\frac{(1-\alpha) zFE}{RT}},$$

skąd

$$e^{\frac{zFE}{RT}} = a_+ \frac{k_1}{k_2}$$

* Rozumowanie to jest nieścisłe. Brak różnicy potencjałów na granicy metal-roztwór nie oznacza braku podwójnej warstwy elektrycznej (patrz str. 660) (przyp. red. wydania rosyjskiego).

i

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{k_1}{k_2} + \frac{RT}{zF} \ln a_+ . \tag{30}$$

Ponieważ $\frac{k_1}{k_2}$ w danej temperaturze jest stałe, równanie to ma oczywiście tę samą postać co równanie potencjału elektrody wyprowadzone termodynamicznie, np. równanie (8b) elektrody odwracalnej względem jonów dodatnich.

Potencjały elektrod i stałe równowagi. Zgodnie z równaniem (1) podstawowa SEM, czyli E^0 dowolnego ogniwa odwracalnego wiąże się ze stałą równowagi reakcji zachodzącej w ogniwie za pomocą równania

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K; \tag{31}$$

znając SEM można obliczyć stałą równowagi i, odwrotnie, za pomocą znanej wartości stałej równowagi można otrzymać wartość odpowiedniej SEM.

Na przykład w ogniwie



$$\mathrm{Cu} \,|\, \mathrm{CuSO_4aq} \,||\, \mathrm{ZnSO_4aq} \,|\, \mathrm{Zn}$$

podczas przepływu 2 faradayów zachodzi reakcja



$$\mathrm{Zn} + \mathrm{Cu^{++}aq} = \mathrm{Zn^{++}aq} + \mathrm{Cu}$$

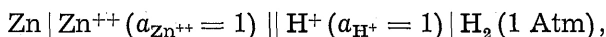
i, gdy E^0 oznacza podstawową SEM, z równania (31) wynika, że

$$E^0_{\mathrm{Cu,Zn}} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\mathrm{Zn^{++}}} \cdot a_{\mathrm{Cu}}}{a_{\mathrm{Zn}} \cdot a_{\mathrm{Cu^{++}}}} \right)_{\text{równ.}},$$

przy czym indeks „równ." wskazuje, że należy tu korzystać z wartości aktywności odpowiadających stanowi równowagi rozpatrywanego układu. Ponieważ cynk i miedź, z których wykonane są elektrody, znajdują się w swym stanie podstawowym, ich aktywności równe są jedności, a więc

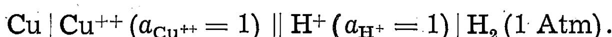
$$E^0_{\mathrm{Cu,Zn}} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\mathrm{Zn^{++}}}}{a_{\mathrm{Cu^{++}}}} \right)_{\text{równ.}} . \tag{32}$$

Ponieważ $E^0_{\mathrm{Zn,Zn^{++}}}$ i $E^0_{\mathrm{Cu,Cu^{++}}}$, podane w tablicy 49, są potencjałami normalnymi elektrody cynkowej i miedzianej względem normalnej elektrody wodorowej, więc $E^0_{\mathrm{Zn,Zn^{++}}}$ jest równe SEM ogniwa



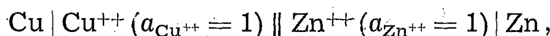
$$\mathrm{Zn} \,|\, \mathrm{Zn^{++}} (a_{\mathrm{Zn^{++}}} = 1) \,||\, \mathrm{H^+} (a_{\mathrm{H^+}} = 1) \,|\, \mathrm{H_2} (1\ \mathrm{Atm}),$$

a $E^0_{\mathrm{Cu,Cu^{++}}}$ jest równe SEM ogniwa



$$\mathrm{Cu} \,|\, \mathrm{Cu^{++}} (a_{\mathrm{Cu^{++}}} = 1) \,||\, \mathrm{H^+} (a_{\mathrm{H^+}} = 1) \,|\, \mathrm{H_2} (1\ \mathrm{Atm}).$$

Zatem SEM ogniwa



$$Cu \,|\, Cu^{++} (a_{Cu^{++}} = 1) \,\|\, Zn^{++} (a_{Zn^{++}} = 1) \,|\, Zn ,$$

którą oznaczono poprzednio jako $E^0_{Cu,Zn}$, jest równa

$$E^0_{Cu,Cu^{++}} - E^0_{Zn,Zn^{++}} .$$

Z równania (32) wynika zatem, że

$$E^0_{Cu,Cu^{++}} - E^0_{Zn,Zn^{++}} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{Zn^{++}}}{a_{Cu^{++}}} \right)_{równ.} ; \qquad (33)$$

podstawiając wartości potencjałów normalnych w temperaturze 25°C z tablicy 49, otrzymamy

$$+0{,}340 - (-0{,}761) = \frac{0{,}05915}{2} \lg \left(\frac{a_{Zn^{++}}}{a_{Cu^{++}}} \right)_{równ.} ,$$

skąd

$$\left(\frac{a_{Zn^{++}}}{a_{Cu^{++}}} \right)_{równ.} = 1{,}7 \cdot 10^{37} .$$

Stosunek aktywności jonów cynkowych i miedziowych jest w przybliżeniu równy stosunkowi stężeń w tych samych warunkach; a więc gdy układ składający się z cynku, miedzi i ich jonów dwuwartościowych osiągnie stan równowagi, to stosunek stężeń jonów cynkowych do jonów miedziowych jest bardzo duży. Po zanurzeniu cynku do roztworu jonów miedziowych, np. do roztworu siarczanu miedziowego, cynk będzie wypierał jony miedziowe z roztworu, aż iloraz $c_{Zn^{++}}/c_{Cu^{++}}$ stanie się równy w przybliżeniu 10^{37}; innymi słowy, cynk będzie zastępował w roztworze miedź tak długo, aż pozostała ilość Cu^{++} w roztworze stanie się zbyt mała, aby można było ją oznaczyć*.

Znając zatem normalne potencjały dwu metali można oznaczyć graniczną wartość stężenia jonów, do której osiągnięcia jeden metal będzie wypierał drugi metal lub wodór z roztworu ich jonów. W ogólnym przypadku dwu metali M_1 i M_2 o wartościowościach odpowiednio z_1 i z_2 podczas przepływu $z_1 z_2$ faradayów zachodzi reakcja



$$z_2 M_1 + z_1 M_2^{z_2+} = z_2 M_1^{z_1+} + z_1 M_2 ,$$

* Powyższe obliczenie termodynamiczne nie daje wyobrażenia o rzeczywistym stosunku stężeń jonów w układzie Cu, Cu^{++}, Zn^{++}, Zn, nawet przy długim istnieniu tego ogniwa. Oczywiście jest jasne, że roztwór o stężeniu 10^{-37} m, tj. stężeniu równoważnym stężeniu 1-molarnemu jonów cynku, nie może być przyrządzony i nie ma sensu fizycznego. Ogólnie biorąc, dla osiągnięcia równowagi konieczne są reakcje elektrochemiczne, zachodzące w praktyce z widoczną szybkością przy stężeniach nie mniejszych niż $10^{-8} \div 10^{-10}$ m (przyp. red. wydania rosyjskiego).

a odpowiednia ogólna postać równania (33) jest

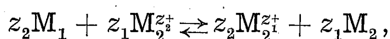
$$E^0_{M_2,M_2^{z_2+}} - E^0_{M_1,M_1^{z_1+}} = \frac{RT}{z_1 z_2 F} \ln \frac{\left(a_{M_1^{z_1+}}\right)^{z_2}_{\text{równ.}}}{\left(a_{M_2^{z_2+}}\right)^{z_1}_{\text{równ.}}}. \tag{34}$$

Z równania tego wynika, że im większa różnica między potencjałami normalnymi dwu metali, tym większy będzie stosunek aktywności (lub stężeń) odpowiednich jonów w stanie równowagi. Dlatego jeden metal tym dokładniej wypiera drugi z roztworu, im większa jest różnica potencjałów normalnych tych metali. Metal o potencjale bardziej dodatnim (patrz tablica 49) będzie przechodził z roztworu do osadu i będzie wypierany przez metal o potencjale bardziej ujemnym. Szereg potencjałów normalnych, czyli tzw. *szereg napięciowy* wyraża kolejność, w której metale wykazują zdolności do wypierania się nawzajem z roztworu. Im dalej leżą od siebie metale w tym szeregu, tym pełniejsze będzie wypieranie metalu o wyższym potencjale przez metal o potencjale niższym. Jednak twierdzenie, że metal leżący wyżej w szeregu napięciowym nie wyprze nigdy metalu leżącego niżej, byłoby niesłuszne; pewne wypieranie może zachodzić, dopóki nie ustali się równowaga, tj. do chwili gdy w roztworze nie pojawią się takie ilości obu jonów, które odpowiadają stanowi równowagi.

Przekształcając równanie (34) otrzymamy

$$E^0_{M_1,M_1^{z_1+}} + \frac{RT}{z_1 F} \ln \left(a_{M_1^{z_1+}}\right)_{\text{równ.}} = E^0_{M_2,M_2^{z_2+}} + \frac{RT}{z_2 F} \ln \left(a_{M_2^{z_2+}}\right)_{\text{równ.}} \tag{35}$$

Lewa strona tego równania wyraża oczywiście potencjał odwracalny metalu M_1 w roztworze w stanie równowagi, a część prawa — odpowiedni potencjał metalu M_2. Należy zatem stwierdzić, że gdy metal M_1 zostanie umieszczony w roztworze jonów $M_2^{z_2+}$ albo metal M_2 — w roztworze $M_1^{z_1+}$, lub ogólnie zawsze wtedy, gdy warunki są takie, że ustala się równowaga



$$z_2 M_1 + z_1 M_2^{z_2+} \rightleftarrows z_2 M_1^{z_1+} + z_1 M_2,$$

potencjał odwracalny układu M_1, $M_1^{z_1+}$ jest równy potencjałowi odwracalnemu układu M_2, $M_2^{z_2+}$. Z równania (35) wynika, że im potencjał normalny danego metalu jest bardziej dodatni, tym mniejsza jest aktywność jonów odpowiedniego rodzaju, które muszą być w roztworze w stanie równowagi, a zatem tym dokładniej metal ten będzie wypierany z roztworu przez drugi metal.

Mimo że równania (34) i (35) są równaniami dokładnymi, wnioski jakościowe, wyprowadzone na ich podstawie, nie zawsze są zupełnie poprawne. Na przykład potencjał normalny miedzi względem elektrody

wodorowej wynosi +0,340 i należałoby, jak to jest słuszne w większości przypadków, oczekiwać, że miedź nie będzie wypierała wodoru z roztworu. Wiadomo jednak, że miedź rozpuszcza się w kwasie bromowodorowym, a nawet w roztworze cyjanku potasowego, i to z wydzieleniem wodoru. Przyczyną tego nieoczekiwanego zachowania w obu przypadkach jest powstawanie związków zespolonych, na skutek czego jony miedziowe są usuwane z roztworu. Po osiągnięciu równowagi stężenie (aktywność) jonów miedziowych jest bardzo małe w porównaniu ze stężeniem (aktywnością) jonów wodorowych, jednak dla osiągnięcia nawet tego małego stężenia do roztworu musi przejść znaczna ilość miedzi; większa część tej rozpuszczonej miedzi istnieje w roztworze w postaci jonów zespolonych, a do równań (34) i (35) należy wprowadzić stężenie swobodnych jonów miedziowych, które odpowiada równowadze jonów swobodnych i zespolonych.

Należy zauważyć, że jeśli stała równowagi układu, składającego się z dwu metali i ich jonów swobodnych, może być oznaczona doświadczalnie i jeśli znany jest potencjał normalny jednego z tych metali, to na podstawie równania (34) można obliczyć potencjał normalny drugiego metalu. Metodę tę stosowano rzeczywiście do oznaczania potencjału normalnego cyny, podanego w tablicy 49. Silnie rozdrobnioną cynę i ołów wstrząsano z roztworem, zawierającym nadchlorany ołowiu i cyny. Po osiągnięciu równowagi wykonano oznaczenie stosunku stężenia jonów ołowiawych i cynawych. Ponieważ potencjał normalny ołowiu jest znany, można więc obliczyć potencjał normalny cyny.

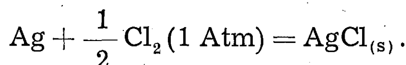
Potencjały elektrod i iloczyn rozpuszczalności. Iloczyn rozpuszczalności jest wielkością stałą, charakteryzującą równowagę między stałą solą i jej jonami w roztworze. Wielkość tę można oznaczyć za pomocą pomiarów SEM.

W ogniwie



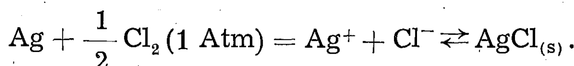
$$Cl_2\,(1\ \text{Atm})\,|\,HCl,\ AgCl_{(s)}\,|\,Ag$$

podczas przepływu 1 faradaya zachodzi reakcja



$$Ag + \frac{1}{2}Cl_2\,(1\ \text{Atm}) = AgCl_{(s)}.$$

Ponieważ jednak stały chlorek srebra znajduje się w równowadze z jonami srebra i chloru w roztworze, można więc napisać następujące równanie:



$$Ag + \frac{1}{2}Cl_2\,(1\ \text{Atm}) = Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl_{(s)}.$$

SEM rozpatrywanego ogniwa wynosi

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}}{a_{Ag} \cdot a_{Cl_2}^{\frac{1}{2}}} \tag{36}$$

gdzie a_{Ag^+} i a_{Cl^-} odpowiadają aktywnościom jonów w roztworze nasyconym. Występująca w równaniu wielkość E^0 jest równa SEM ogniwa, w którym aktywności chloru gazowego i jonów chlorowych oraz srebra metalicznego i jonów srebra są równe jedności. Warunki te wynikają z potencjałów normalnych elektrod odpowiednio Cl_2, Cl^- i Ag, Ag^+; wobec tego E^0 z równania (36) jest równe różnicy

$$E^0 = E^0_{Cl_2,Cl^-} - E^0_{Ag,Ag^+}.$$

Ponieważ faza stała srebra i faza gazowa chloru pod ciśnieniem atmosferycznym są to stany podstawowe tych substancji, tj. ich aktywności równe są wtedy jedności, więc równanie (36) można podać w następującej postaci:

$$E = E^0_{Cl_2,Cl^-} - E^0_{Ag,Ag^+} - \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}. \tag{37}$$

Iloczyn $a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$ w roztworze nasyconym można zastąpić iloczynem rozpuszczalności chlorku srebra $K_{s(AgCl)}$; z równania (37) otrzymamy więc

$$E = E^0_{Cl_2,Cl^-} - E^0_{Ag,Ag^+} - \frac{RT}{F} \ln K_{s(AgCl)}.$$

W tablicy 49 znajdujemy: $E^0_{Cl_2,Cl^-} = 1{,}358$ V i $E^0_{Ag,Ag^+} = 0{,}799$ V; a więc w temperaturze 25°C

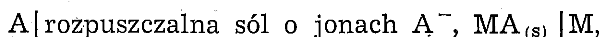
$$E = +1{,}358 - 0{,}799 - 0{,}05915 \lg K_{s(AgCl)}.$$

Z pomiarów SEM ogniwa opisanego na początku niniejszego ustępu wynika, że E w temperaturze 25°C wynosi 1,136 V, skąd

$$K_{s(AgCl)} = 1{,}78 \cdot 10^{-10}.$$

Wartość $K_{s(AgCl)}$ obliczona z wartości rozpuszczalności chlorku srebra, otrzymanych z pomiarów przewodnictwa, wynosi $1{,}71 \cdot 10^{-10}$.

Opisaną tu metodę można stosować na ogół do dowolnych trudno rozpuszczalnych soli, jeżeli oczywiście można sporządzić elektrody odwracalne względem każdego rodzaju jonów, tj.


A | rozpuszczalna sól o jonach A^-, $MA_{(s)}$ | M,

przy czym dla trudno rozpuszczalnych wodorotlenków zamiast elektrody tlenowej należy używać elektrody wodorowej.

Mniej dokładna, lecz szerzej stosowana metoda oznaczania iloczynów rozpuszczalności opiera się na przesłankach następujących: jeżeli MA oznacza sól trudno rozpuszczalną, a NaA — sól dobrze rozpuszczalną, o wspólnym anionie z solą MA, to potencjał elektrody M, $MA_{(s)}$, NaAaq można oznaczyć przez pomiar SEM ogniwa, składającego się z tej elektrody, odpowiedniego klucza elektrolitycznego, eliminującego do minimum potencjał dyfuzyjny, i elektrody porównawczej, np. kalomelowej:



$$M\,|\,MA_{(s)},\ NaAaq\,|\,KClaq,\ Hg_2Cl_{2(s)}\,|\,Hg.$$

Ponieważ potencjał elektrody kalomelowej jest znany, można więc wyznaczyć potencjał elektrody badanej w skali wodorowej. Potencjał elektrody $M|MA_{(s)}$, NaA, którą można uważać za odwracalną zarówno względem jonów M^+, jak i względem jonów A^-, wyraża się równaniem*:

$$E = E^0_{M,M^+} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^+}.$$

Jeżeli znane jest E^0_{M,M^+}, to można obliczyć aktywność jonów M^+ w roztworze nasyconym solą MA. Aktywność jonów A^- można w przybliżeniu przyjąć za równą średniej aktywności soli MA o znanym stężeniu; iloczyn a_{M^+} i a_{A^-} w roztworze jest równy iloczynowi rozpuszczalności MA.

Miareczkowanie potencjometryczne; reakcje strącania osadów. Jednym z najważniejszych zastosowań pomiarów potencjałów elektrod jest oznaczanie punktów końcowych miareczkowania [18]; zagadnienie to zostanie tu rozpatrzone w zastosowaniu do reakcji strącania osadów. Procesy zobojętniania oraz utleniania i redukcji zostaną opisane w ostatnich rozdziałach.

Załóżmy, że roztwór rozpuszczalnej soli MX, np. azotanu srebra, jest miareczkowany roztworem innej, rozpuszczalnej soli BA, np. chlorku potasowego, na skutek czego strąca się trudno rozpuszczalna sól MA, np. chlorek srebra. Przypuśćmy, że stężenie początkowe soli MX wynosiło c moli na litr i w ciągu pewnego czasu miareczkowania dodano x moli soli BA na litr. Wartość y zmienia się podczas miareczkowania, ponieważ stężenie jonów M^+ zmienia się w sposób ciągły. Jeżeli sole są całkowicie zdysocjowane, to stężenie M^+ w pewnej chwili wyraża się równaniem

$$c_{M^+} = c - x + y^{**},$$

* Dla uproszczenia jon o wartościowości z oznaczono przez M^+ zamiast M^{z+} (przyp. red. wydania rosyjskiego).

** Można zaniedbać poprawkę, związaną ze zmianą objętości podczas miareczkowania, ponieważ ma ona stosunkowo małą wartość.

gdzie $c - x$ oznacza stężenie soli MX, która jeszcze nie przereagowała, a y — ilość trudno rozpuszczalnej soli MA znajdującej się w roztworze. Stężenie jonów A^- wynosi wtedy

$$c_{A^-} = y,$$

ponieważ jony A^- powstają w roztworze tylko dzięki rozpuszczalności soli MA, a reszta jonów zostaje usunięta przez strącenie osadu. Ze względu na to, że roztwór jest nasycony względem MA, z przybliżonego wyrażenia dla iloczynu rozpuszczalności, przyjmując współczynniki aktywności równe 1, otrzymamy następujące wyrażenie:

$$k_s = c_{M^+} \cdot c_{A^-} = (c - x + y)\, y, \tag{38}$$

gdzie k_s oznacza iloczyn rozpuszczalności, wyrażony za pomocą stężeń jonów.

Jeżeli elektroda z metalu M, odwracalna względem jonów M^+, podczas miareczkowania znajduje się w roztworze MX, to potencjał jej wyraża się równaniem

$$E = E^0_{M,M^+} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^+} \approx E^0_{M,M^+} + \frac{RT}{zF} \ln (c - x + y), \tag{39}$$

w którym zastąpiono aktywność jonów M^+, tj. a_{M^+}, stężeniem. Ponieważ c i x są znane w dowolnej chwili miareczkowania, więc znając wartość iloczynu rozpuszczalności można na podstawie równania (38) obliczyć wartość y. Znalezioną wartość $c - x + y$ można podstawić do równania (39) i wyznaczyć w ten sposób zmianę potencjału podczas miareczkowania. W punkcie równoważnikowym, tj. w teoretycznym punkcie końcowym miareczkowania, gdy ilość dodanej soli BA jest równoważna początkowej ilości soli MX, c i x są sobie równe. Równanie (39) sprowadza się w tym przypadku do równania następującego:

$$E \approx E^0_{M,M^+} + \frac{RT}{zF} \ln y \approx E^0_{M,M^+} + \frac{RT}{zF} \ln \sqrt{k_s}. \tag{40}$$

Jeżeli miareczkowanie byłoby prowadzone w dalszym ciągu poza punkt równoważnikowy, wartość c_{A^-} stanie się równa $x - c + y$, gdy wartość c_{M^+} będzie równa y, ponieważ roztwór będzie wtedy zawierał nadmiar jonów A^-. Część $x - c$ jonów A^- powstaje z nadmiaru dodanej soli BA, a y jonów M^+ powstaje na skutek rozpuszczalności trudno rozpuszczalnej soli MA. Iloczyn rozpuszczalności przybiera zatem postać

$$k_s = y\,(x - c + y),$$

a z równania (39) otrzymamy

$$E \approx E^0_{M,M^+} + \frac{RT}{zF} \ln y. \tag{41}$$

Wartość y może być obliczona, jak poprzednio, gdy znany jest iloczyn rozpuszczalności; a zatem można obliczyć potencjał elektrody M.

Jak widać na podstawie równań (38), (39) i (41), można obliczyć potencjał elektrody z metalu M podczas całego procesu miareczkowania, związanego ze strącaniem trudno rozpuszczalnej soli — od początku miareczkowania do punktu równoważnikowego i dalej — gdy znany jest iloczyn rozpuszczalności soli strącanej. Jak wynika z obliczeń, z początku zmiana potencjału zachodzi stopniowo, potem następuje szybki wzrost w pobliżu punktu równoważnikowego. Stwierdzono, że stosunek zmiany potencjału do przyrostu ilości substancji dodawanej, tj. $\frac{dE}{dx}$, przechodzi przez maksimum w teoretycznym punkcie równoważnikowym. Wynik ten, w przypadku reakcji strącania osadów, nasuwa możliwość doświadczalnego oznaczania końcowego punktu miareczkowania za pomocą pomiarów SEM. Zależność wielkości potencjału odwracalnego E elektrody M podczas miareczkowania od ilości dodawanego roztworu miareczkującego x można przedstawić graficznie. Punkt, w którym potencjał rośnie najgwałtowniej, to znaczy punkt, w którym $\frac{dE}{dx}$ przechodzi przez maksimum, jest szukanym punktem końcowym miareczkowania. Na tej zasadzie opiera się *miareczkowanie potencjometryczne.*

Identyczny wniosek ogólny można otrzymać również bez podanych obliczeń szczegółowych. Różniczkując dwukrotnie równanie (39) względem x i przyrównując $\frac{d^2E}{dx^2}$ do zera, znajdujemy punkt, w którym $\frac{dE}{dx}$ przechodzi przez maksimum. Okazuje się przy tym, że w punkcie tym x powinno być równe c, co jest warunkiem osiągnięcia punktu równoważnikowego, zgodnie z wnioskiem otrzymanym poprzednio.

Po zróżniczkowaniu równania (40) względem x okazuje się, że wartość $\frac{dE}{dx}$ w punkcie równoważnikowym jest odwrotnie proporcjonalna do $\sqrt{k_s}$. Gwałtowna zmiana potencjału występująca w punkcie końcowym jest tym większa, im mniejszą wartość ma iloczyn rozpuszczalności soli strącanej.

W przytoczonym rozumowaniu zakładano, że strącana sól jest elektrolitem symetrycznym. Gdy jednak jest to elektrolit niesymetryczny, jak np. sól M_2A albo MA, krzywa miareczkowania potencjometrycznego, tzn. krzywa wyrażająca zależność potencjału (E) od ilości dodanego roztworu miareczkującego, jest niesymetryczna i maksymalna wartość $\frac{dE}{dx}$ nie

występuje dokładnie w punkcie równoważnikowym. Jeżeli jednak iloczyn rozpuszczalności osadu jest wystarczająco mały i roztwory miareczkowane nie są zbyt rozcieńczone, to odstępstwa są stosunkowo niewielkie.

Miareczkowanie potencjometryczne; metody doświadczalne. Ponieważ elektroda srebrna jest dość wygodna i daje odtwarzalne wyniki pomiarów, więc miareczkowanie potencjometryczne nadaje się szczególnie do ilościowego oznaczania anionów, tworzących z jonem srebra sole trudno rozpuszczalne, jak np. sole chlorowcowe, cyjanki, rodanki, fosforany itd.

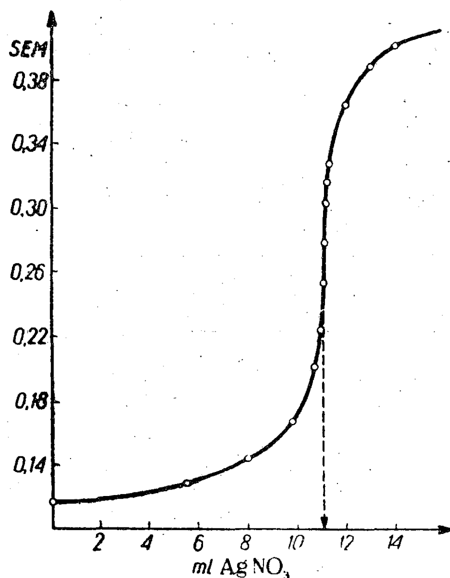
Tablica 51

Miareczkowanie potencjometryczne roztworu chlorku sodowego roztworem azotanu srebra

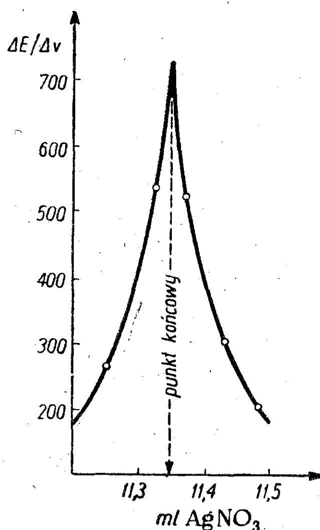
$AgNO_3$ (v) ml	E, mV	ΔE	Δv	$\Delta E/\Delta v$
0,1	114	16	4,9	3,3
5,0	130	15	3,0	5,0
8,0	145	23	2,0	11,5
10,0	168	34	1,0	34
11,0	202	8	0,1	80
11,10	210	14	0,1	140
11,20	224	26	0,1	260
11,30	250	27	0,05	540
11,35	277	26	0,05	520
11,40	303	15	0,05	300
11,45	318	10	0,05	200
11,50	328	36	0,5	72
12,0	364	25	1,0	25
13,0	389	12	1,0	12
14,0	401			

W najprostszym przypadku oznaczanie polega na pobraniu znanej objętości roztworu, zawierającego miareczkowany anion, i zanurzeniu elektrody z czystej srebrnej blachy lub drutu posrebrzonego elektrolitycznie w roztworze cyjanosrebrzanu; otrzymuje się w ten sposób elektrodę wskaźnikową, która dla pomiaru potencjału łączy się przez klucz elektrolityczny z elektrodą porównawczą, np. kalomelową. W celu zmiareczkowania należy znać jedynie ilość roztworu, którego dodanie powoduje gwałtowną zmianę potencjału elektrody. Ponieważ rzeczywista wartość potencjału elektrody nie jest w tym przypadku potrzebna, a wystarczy znajomość punktu, w którym zachodzi gwałtowna zmiana potencjału, notuje się wartość SEM powstałego ogniwa, po dodaniu znanych ilości roztworu azotanu srebra. W tablicy 51 podano wartości otrzymane podczas miareczkowania 10 ml około 0,1n roztworu chlorku sodowego 0,1n roztworem azotanu srebra, przy czym stosowano elektrodę srebrną jako wskaźnikową, a elektrodę kalomelową — jako porównawczą.

Dane uzyskane podczas miareczkowania wyrażono graficznie na rysunku 73. W pierwszej kolumnie tablicy podano wartości objętości v dodawanego wzorcowego roztworu $AgNO_3$, które są równoważne wartościom x



73. Krzywa miareczkowania potencjometrycznego.



74. Wyznaczanie punktu końcowego podczas miareczkowania potencjometrycznego.

w poprzednim rozumowaniu; a zatem $\frac{\Delta E}{\Delta v}$ w kolumnie ostatniej jest w przybliżeniu równe $\frac{dE}{dx}$. Z przytoczonych danych widać, że $\frac{\Delta E}{\Delta v}$ przechodzi przez maksimum, gdy v jest równe około 11,35 ml. Wartość ta odpowiada punktowi końcowemu miareczkowania.

Nie zawsze można oznaczyć położenie końcowego punktu miareczkowania na podstawie analizy danych liczbowych i dlatego lepiej zawsze stosować metodę drugą. Polega ona na sporządzeniu wykresu zależności $\frac{\Delta E}{\Delta v}$ w pobliżu punktu końcowego miareczkowania od wartości $v + \frac{1}{2}\Delta v$ (rys. 74), tj. objętości roztworu miareczkującego, odpowiadających dodaniu połowy każdej porcji roztworu; objętość roztworu miareczkującego odpowiadającą maksymalnej wartości $\frac{\Delta E}{\Delta v}$ można określić bardzo dokładnie na podstawie takiego wykresu. Metoda ta jest szczególnie uży-

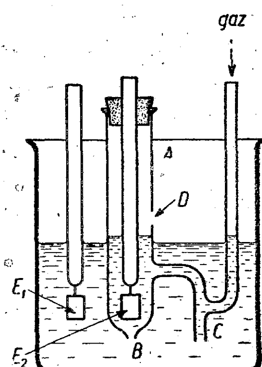
teczna, gdy przegięcie krzywej miareczkowania potencjometrycznego jest w punkcie końcowym stosunkowo małe.

Miareczkowanie różnicowe. Miareczkowanie potencjometryczne prowadzi się w celu oznaczenia punktu, w którym $\frac{\Delta E}{\Delta v}$ przechodzi przez maksimum; można go wyznaczyć bez stosowania metod graficznych za pomocą *miareczkowania różnicowego*. Jeżeli do dwu jednakowych roztworów, np. NaCl, dodaje się odpowiednio v i $(v + 0{,}1)$ ml roztworu miareczkującego, np. roztworu azotanu srebra, to różnica potencjałów między jednakowymi elektrodami, umieszczonymi w obu tych roztworach, stanowi bezpośrednią miarę $\frac{\Delta E}{\Delta v}$ w punkcie miareczkowania, odpowiadającym dodatkowi $(v + 0{,}05)$ ml roztworu $AgNO_3$, przy czym Δv wynosi 0,1 ml. Zatem SEM ogniwa składającego się z tych dwu elektrod przejdzie przez maksimum w końcowym punkcie miareczkowania.

W pierwszych próbach miareczkowania różnicowego dzielono roztwór miareczkowany na dwie równe części; w obu roztworach umieszczano jednakowe elektrody, a połączenie elektrolityczne między roztworami stanowiła zwilżona bibuła filtracyjna. Elektrody łączono z galwanometrem przez odpowiednio wysoki opór. Następnie do obu roztworów z dwu oddzielnych biuret dodawano roztwór miareczkujący, przy czym jego objętość dodawana do jednego roztworu zawsze była nieco większa, np. o 0,1 ml, niż objętość dodawana do roztworu drugiego. W punkcie końcowym miareczkowania, w którym różnica potencjałów elektrod, a więc i $\frac{\Delta E}{\Delta v}$, przechodzi przez maksimum, wychylenie wskazówki galwanometru było największe. W punkcie tym całkowita ilość dodanego roztworu była równoważna całej ilości roztworu miareczkowanego. W metodzie tej punkt końcowy oznacza się bez stosowania elektrody porównawczej i potencjometru, przy czym odpada konieczność graficznego wyznaczania położenia maksimum $\frac{\Delta E}{\Delta v}$ na krzywej miareczkowania potencjometrycznego [19].

Metodę miareczkowania różnicowego zmieniono w ten sposób, że całe miareczkowanie można przeprowadzić w jednym naczyniu i z jedną biuretą; za pomocą specjalnych urządzeń nie dopuszcza się chwilowo do tego, aby bardzo mała objętość roztworu miareczkowanego, otaczającego jedną z dwu jednakowych elektrod, zmieszała się z całą objętością roztworu przed każdym dodatkiem roztworu miareczkującego. Różnica po-

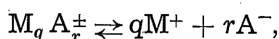
tencjałów między dwiema elektrodami po dodaniu pewnej ilości Δv roztworu miareczkującego jest miarą $\frac{\Delta E}{\Delta v}$. Na rysunku 75 podano schemat przyrządu, pozwalającego na wykonanie opisanych pomiarów z dużą dokładnością [20]. Jedną z dwu jednakowych elektrod wskaźnikowych, a mianowicie E_1, umieszcza się bezpośrednio w naczyniu do miareczkowania, a drugą, E_2, zanurza się w rurce *A*, która powinna być możliwie jak najmniejsza; u dołu tej rurki znajduje się mały otworek *B*, a w ściance jej jest wtopiona rurka *C*, służąca do doprowadzania gazu. Otwór *D* umożliwia przelew cieczy. Znaną objętość roztworu do miareczkowania umieszcza się w zlewce, do której wprowadza się obie elektrody; ciecz wchodzi do *A* przy zamkniętym dopływie gazu. Następnie dodaje się z biurety roztworu miareczkującego ciągle mieszając aż do chwili zaobserwowania znacznego wzrostu SEM ogniwa, składającego się z dwu elektrod; siłę elektromotoryczną mierzy się potencjometrem (w przypadku dokładnych pomiarów) lub galwanometrem z szeregowo włączonym oporem. Roztwór w naczyniu jest w rzeczywistości nieco przemiareczkowany, jednak gdy do rurki zacznie dopływać gaz, roztwór rezerwowy z *A*, który dotychczas dyfundował powoli do pozostałej objętości cieczy ze względu na mały rozmiar otworu *B*, zostaje wtłoczony do reszty roztworu. W ten sposób proces miareczkowania zostaje nieco cofnięty, mimo że punkt równoważnikowy jest bliski. Różnica potencjałów między obu elektrodami jest wtedy równa zeru, ponieważ znajdują się one w jednakowym roztworze. Następnie zamyka się dopływ gazu i do roztworu znajdującego się w zlewce dodaje się kroplę (Δv) roztworu miareczkującego; następujące przy tym wychylenie galwanometru lub zaobserwowana różnica potencjałów jest miarą $\frac{\Delta E}{\Delta v}$, ponieważ jedna elektroda, E_2, jest zanurzona w roztworze, do którego dodano v ml roztworu miareczkującego, podczas gdy druga, E_1, znajduje się w roztworze, do którego dodano $v + \Delta v$ ml. Dopływ gazu otwiera się powtórnie w celu dokładnego zmieszania obu roztworów i po zamknięciu dopływu gazu dodaje się jeszcze jedną kroplę roztworu miareczkującego, po czym mierzy się różnicę potencjałów. Czynności te powtarza się aż do przekroczenia punktu końcowego, który charakteryzuje się maksymalną różnicą potencjałów między obiema elektrodami.



75. Przyrząd do miareczkowania różnicowego.

Opisano wiele uproszczonych metod miareczkowania potencjometrycznego i proponowano różne typy przyrządów w celu uproszczenia miareczkowania. Opis tych metod można znaleźć w literaturze specjalnej*.

Jony zespolone. Na podstawie pomiarów SEM można określić wzór stosunkowo trwałych jonów zespolonych; w rozpatrzonym na str. 207 przypadku ogólnym



$$M_qA_r^{\pm} \rightleftarrows qM^+ + rA^-,$$

przy czym stałą K_i można wyrazić w postaci

$$K_i = \frac{a_{M^+}^q \cdot a_{A^-}^r}{a_{M_qA_r^{\pm}}},$$

skąd

$$a_{M^+}^q = K_i \frac{a_{M_qA_r^{\pm}}}{a_{A^-}^r}.$$

Jeżeli elektroda z metalu M znajduje się w roztworze zawierającym jony zespolone, to jej potencjał odwracalny wyraża się następującym równaniem:

$$E' = E^0_{M,M^+} + \frac{RT}{zF}\ln a_{M^+} =$$

$$= E^0_{M,M^+} + \frac{RT}{qzF}\ln K_i + \frac{RT}{qzF}\ln\frac{a_{M_qA_r^{\pm}}}{a_{A^-}^r}. \qquad (42)$$

W przypadku dwu roztworów zawierających różne całkowite ilości jonów zespolonych i jednakowy stosunkowo duży nadmiar anionu A^-, różnica $E_2 - E_1$ zgodnie z równaniem (42) wynosi

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{qzF}\ln\frac{(a_{M_qA_r^{\pm}})_2}{(a_{M_qA_r^{\pm}})_1}, \qquad (43)$$

gdzie indeksy 1 i 2 oznaczają odpowiednio każdy z dwu roztworów; zakłada się, że wartość a_{A^-} jest równa w obu roztworach. Jeżeli jon zespolony $M_qA_r^{\pm}$ jest stosunkowo trwały, to w obecności nadmiaru jonów A praktycznie cały metal M znajduje się w roztworze w postaci jonów zespolonych. Dlatego w przybliżeniu stosunek aktywności jonów $M_qA_r^{\pm}$ w obu roztworach, występujący w równaniu (43) można zastąpić stosunkiem całkowitych stężeń substancji M, wtedy

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{qzF}\ln\frac{(c_M)_2}{(c_M)_1}. \qquad (44)$$

* Teorię i metody miareczkowania potencjometrycznego opisano w książkach i artykułach, które wymieniono na str. 314 [18] oraz w książce: K o l t h o f f, L a i t i n e n, pH and Electro-Titrations, 1941.

Jeżeli stężenia sumaryczne substancji M, tj. $(c_M)_1$ i $(c_M)_2$, w odpowiednich roztworach są znane i potencjały E_1 i E_2 są zmierzone, to na podstawie równania (44) można obliczyć wartość q.

W przypadku roztworów o jednakowym stężeniu substancji M, tj. w przybliżeniu o tym samym stężeniu lub aktywności jonów zespolonych $M_q A_r^{\pm}$, lecz o różnych ilościach anionu A^-, wynika z równania (42), że

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{qzF} \ln \frac{(a_{A^-})_1^r}{(a_{A^-})_2^r}. \qquad (45)$$

Stosunek aktywności jonów A^- można z dużym przybliżeniem zastąpić stosunkiem stężeń; równanie (45) przybierze wtedy postać

$$E_2 - E_1 = \frac{rRT}{qzF} \ln \frac{(c_{A^-})_1}{(c_{A^-})_2}. \qquad (46)$$

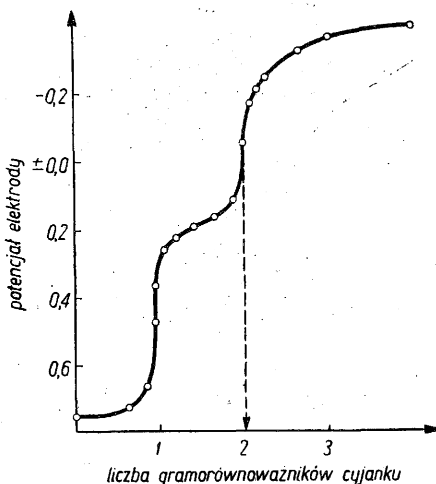
Ponieważ wartość q już znaleziono, więc z równania (46) można otrzymać wartość r, co pozwoli na ustalenie wzoru jonu zespolonego.

Druga metoda określenia stosunku $\frac{r}{q}$ opiera się na tych samych podstawach teoretycznych, co i miareczkowanie potencjometryczne. W celu uproszczenia wyjaśnienia rozpatrzymy określony przypadek, a mianowicie powstawanie cyjanosrebrzanowego jonu zespolonego $Ag(CN)_2^-$. Podczas miareczkowania roztworu cyjanku potasowego roztworem azotanu srebra można zauważyć nagłą zmianę potencjału elektrody srebrnej w chwili, gdy wszystkie jony CN^- zostaną związane w jony cyjanosrebrzanowe. Ze stosunku ilości jonów srebra i cyjanowych w punkcie, w którym $\frac{dE}{dx}$ przechodzi przez maksimum, można określić wzór jonu zespolonego. Analogiczną metodę miareczkowania można zastosować do określenia wzoru dowolnego trwałego jonu zespolonego; w rzeczywistości metodą tą mierzy się stosunek ilości jonów M^+ i A^- w jonie zespolonym $M_qA_r^{\pm}$. Jeżeli jednak stosunek ten jest znany, to znając wartościowości i inne własności chemiczne jonów, łatwo można wyprowadzić wzór cząsteczki.

Wyrażając stężenie lub aktywność jonów M^+ w roztworze miareczkowanym, a zatem i potencjał elektrody za pomocą początkowego stężenia roztworu c, ilości dodanego roztworu miareczkującego x, stałej równowagi jonu zespolonego k_i można wykazać stosując metodę miareczkowania różnicowego, opisaną w związku z reakcjami strącania osadów, że $\frac{dE}{dx}$ przechodzi przez maksimum w punkcie odpowiadającym ilościowe-

mu utworzeniu jonów zespolonych. Można również wykazać, że w punkcie tym wielkość $\frac{dE}{dx}$, a zatem i „ostrość" przegięcia na krzywej miareczkowania będą tym większe, im mniejsza jest stała równowagi danego jonu zespolonego.

Zmianę potencjału elektrody srebrnej podczas miareczkowania roztworu azotanu srebra roztworem cyjanku potasowego wyobraża rysunek 76; pierwsza wyraźna zmiana potencjału występuje po dodaniu jednego gramorównoważnika cyjanku potasowego do jednego gramorównoważnika srebra, przy czym wytrącony został cały cyjanek srebra. Druga zmiana, zachodząca po dodaniu 2 gramorównoważników cyjanku potasowego, odpowiada całkowitemu utworzeniu jonu $Ag(CN)_2^-$. Zmiany potencjału, jak widać z wykresu, występują w obu przypadkach bardzo wyraźnie; oznacza to, że cyjanek srebra jest trudno rozpuszczalny i że anion zespolony $Ag(CN)_2^-$ jest bardzo trwały.



76. Wykres miareczkowania potencjometrycznego roztworu soli srebra roztworem cyjanku.

Potencjał elektrody a wartościowość. Przybliżoną wartość potencjału elektrody odwracalnej względem jonów dodatnich można obliczyć z równania (8b) przez zastąpienie w nim aktywności jonów stężeniami:

$$E \approx E^0 + 0{,}0002 \frac{T}{z_i} \lg c_i .$$

W zwykłych temperaturach pokojowych około 20°C, tj. 293°K, równanie to przybiera postać

$$E \approx E^0 + \frac{0{,}058}{z_i} \lg c_i . \tag{47}$$

Dziesięciokrotna więc zmiana stężenia jonów powoduje zmianę potencjału elektrody o $\frac{0{,}058}{z_i}$ V, gdzie z_i oznacza wartościowość tych jonów, względem których elektroda jest odwracalna. Dlatego równanie (47) może służyć do oznaczania wartościowości jonu [21]. Stwierdzono np., że podczas dziesię-

ciokrotnej zmiany stężenia roztworu azotanu rtęciawego potencjał elektrody w temperaturze 17°C zmienia się o 0,029 V; z powinno więc wynosić 2, zatem jony rtęciawe są dwudodatnie. Oznacza się je Hg_2^{++} i odpowiednio chlorek i azotan mają wzory Hg_2Cl_2 i $Hg_2(NO_3)_2$.

Zadania

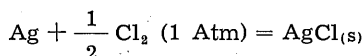
1. Operując pojęciem aktywności, podać równanie SEM ogniw i potencjałów poszczególnych elektrod wymienionych w zadaniu 1 rozdziału VI.

2. Korzystając z wartości potencjałów normalnych, podanych w tablicy 49, oznaczyć: a) potencjały termodynamiczne w temperaturze 25°C reakcji



$$Ag^+aq + Cl^-aq = AgCl_{(s)}$$

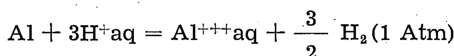
i



$$Ag + \frac{1}{2}Cl_2\ (1\ Atm) = AgCl_{(s)}$$

oraz b) iloczyn rozpuszczalności chlorku srebra.

3. Wiadomo z pomiarów termodynamicznych, że entropia glinu w temperaturze 25°C wynosi 6,7 cal/stop·gramoatom i że entropia wodoru gazowego pod ciśnieniem atmosferycznym jest równa 31,2 cal/stopień·mol. Pomiar ciepła rozpuszczania glinu w rozcieńczonym kwasie wykazał, że ΔH reakcji



$$Al + 3H^+aq = Al^{+++}aq + \frac{3}{2}H_2\,(1\ Atm)$$

wynosi — 127 000 cal. Z pomiarów entropii stałego ałunu cezowego, jego rozpuszczalności itd. stwierdzono [22], że entropia jonów Al^{+++} w roztworze wodnym wynosi —76 cal/stop·g-jon. Obliczyć potencjał normalny glinu w skali wodorowej.

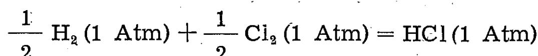
4. SEM ogniwa



$$Pt\,|\,Br_{2(c)},\ KBraq,\ AgBr_{(s)}\,|\,Ag,$$

zbadanego przez J o n e s a i B a e c k s t r ö m a [23] w temperaturze 25°C, wynosi 0,9940 V. Prężność pary nasyconego roztworu bromu w roztworze KBr jest równa 159,45 mmHg. Obliczyć potencjał normalny elektrody Br_2 (g, 1 Atm), Br^-.

5. Potencjał termodynamiczny procesu



$$\frac{1}{2}H_2\,(1\ Atm) + \frac{1}{2}Cl_2\,(1\ Atm) = HCl\,(1\ Atm)$$

wyraża się wzorem

$$\Delta G^0 = -\,21\,870 + 0{,}45T\ln T - 0{,}25\cdot 10^{-5}T^2 - 5{,}31T.$$

Ciśnienie cząstkowe chlorowodoru nad 1,11n roztworem kwasu solnego w temperaturze 25°C wynosi $4{,}03\cdot 10^{-}$ mmHg. Obliczyć SEM ogniwa



$$H_2\ (1\ Atm)\,|\,1{,}11n\ HClaq\,|\,Cl_2\ (1\ Atm)$$

w tej temperaturze. Na podstawie obliczonej wartości wyznaczyć potencjał normalny elektrody chlorowej. Średni współczynnik aktywności podano w tablicy 34.

6. Z potencjałów normalnych kadmu i talu obliczyć stosunek aktywności jonów Cd^{++} i Tl^{+} w przypadku, gdy kadm metaliczny jest wstrząsany z roztworem nadchloranu talawego i w roztworze została osiągnięta równowaga.

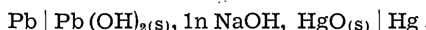
7. Według pomiarów Knüppfera [24] SEM ogniwa



$$Tl(Hg) \mid TlCl_{(s)},\ KCl\,(c_1) \vdots KCNS\,(c_2),\ TlCNS_{(s)} \mid Tl(Hg)$$

wynosi 0,0175 V w temperaturze 0,8°C i 0,0105 V — w temperaturze 20°C, gdy stosunek stężeń wynosi $\frac{c_1}{c_2} = 0{,}84$. Przyjmując, że roztwory są doskonałe, obliczyć stosunek $\frac{c_1}{c_2}$ w stanie równowagi w tych dwu temperaturach i wyznaczyć temperaturę, w której podana wartość stosunku stężeń, równa 0,84, będzie odpowiadała stanowi równowagi.

8. SEM ogniwa



$$Pb \mid Pb(OH)_{2(s)},\ 1n\ NaOH,\ HgO_{(s)} \mid Hg$$

w temperaturze 20°C wynosi 0,554 V; potencjał elektrody Hg, $HgO_{(s)}$, 1n NaOH jest równy 0,114 V. Obliczyć przybliżoną wartość iloczynu rozpuszczalności wodorotlenku ołowiawego.

9. Podczas miareczkowania potencjometrycznego 25 ml roztworu cyjanku potasowego 0,1n roztworem azotanu srebra używano elektrody srebrnej jako wskaźnikowej i elektrody kalomelowej jako porównawczej; otrzymano następujące wyniki:

Ilość ml $AgNO_3(v)$ . . .	2,20	11,70	15,50	18,00	19,60	20,90
SEM (E)	−0,550	−0,481	−0,445	−0,422	−0,392	−0,363
Ilość ml $AgNO_3(v)$ . . .	21,50	21,75	21,95	22,15	22,35	22,55
SEM (E)	−0,343	−0,309	−0,259	−0,187	0,255	0,319

Wykreślić krzywą zależności E od v i ΔE od Δv w pobliżu końcowego punktu miareczkowania; z wykresu oznaczyć stężenie roztworu cyjanku potasowego.

10. Podczas badania elektrody cynowej w roztworze szczawianu potasowego Jeffery [25] zauważył, że w roztworze tym powstają jony zespolone o ogólnym wzorze $Sn_q(C_2O_4)_r^-$. W celu określenia składu tych jonów zmierzono SEM ogniwa



$$Sn \mid Sn_q\,(C_2O_4)_r^-,\ K_2C_2O_4aq \vdots \text{roztwór nasyc. KCl},\ Hg_2Cl_{2(s)} \mid Hg.$$

W doświadczeniach serii *A* stężenie szczawianu potasowego było duże i w przybliżeniu stałe, podczas gdy całkowite stężenie cyny c_{Sn} w roztworze ulegało zmianie; w serii *B* stężenie c_{Sn} było stałe i równe 0,01 gramoatomu na 1 l, a stężenie szczawianu potasowego — zmienne. Z pomiarów otrzymano następujące dane:

A		*B*	
c_{Sn}	$-E$	$c_{K_2C_2O_4}$	$-E$
$1{,}00 \cdot 10^{-2}$	0,7798	2,0	0,7866
$0{,}833 \cdot 10^{-2}$	0,7823	2,5	0,7937
$0{,}714 \cdot 10^{-2}$	0,7842	3,0	0,7990
$0{,}625 \cdot 10^{-2}$	0,7859	3,5	0,8002
$0{,}556 \cdot 10^{-2}$	0,7877	4,0	0,8052

Podać metodę graficzną oznaczania wartości q i r opartą na równaniach (44) i (46); poprawki na aktywność można zaniedbać. Można przyjąć, że cała cyna obecna w roztworze jest związana w postaci anionów zespolonych.

Literatura

1. Taylor, *J. Phys. Chem.* **31**, 1478 (1927); Guggenheim, *J. Phys. Chem.* **33**, 842, 1540, 1758 (1929); *Phil. Mag.* **22**, 983 (1936).
2. Hamer, *Trans. Electrochem. Soc.* **72**, 45 (1937).
3. Harned, Ehlers, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1350 (1932); **55**, 2179 (1933).
4. Smith, Taylor, *J. Res. Nat. Bur. Standards* **20**, 837 (1938); **22**, 307 (1939).
5. Keston, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1671 (1935); Harned, Keston, Donelson, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 989 (1936); Owen, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1526 (1935); Cann, Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1841 (1937); Gould, Vosburgh, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 2280 (1940).
6. Shrawder, Cowperthwaite, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 2340 (1934); Harned, Hamer, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 33 (1935).
7. Scatchard, Tefft, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 2272 (1930); Getman, *J. Phys. Chem.* **35**, 2749 (1931).
8. Lewis, Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **32**, 1459 (1910); Armbruster, Crenshaw, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 2525 (1934); Bent, Swift, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 2216 (1936); Bent, Forbes, Forziati, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 709 (1939).
9. Lewis, Storch, *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 2544 (1917); Jones, Baeckström, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1524 (1934); Jones, Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 2066 (1928).
10. Latimer, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 2868 (1926); Glasstone, Text-Book of Physical Chemistry, 1940, str. 993.
11. Buckley, Hartley, *Phil. Mag.* **8**, 320 (1929); Macfarlane, Hartley, *Phil. Mag.* **13**, 425 (1932); **20**, 611 (1935); Плесков, Моносзон, *ЖФХ* **6**, 1286 (1935); **6**, 1250 (1935); **6**, 1299 (1935).
12. Guggenheim, *J. Phys. Chem.* **33**, 842 (1929).
13. Born, *Z. Physik.* **1**, 45 (1920).
14. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 2589 (1926).
15. Latimer, Pitzer, Slansky, *J. Chem. Phys.* **7**, 108 (1939).
16. Frumkin, *J. Chem. Phys.* **7**, 552 (1939).
17. Glasstone, Laidler, Eyring, The Theory of Rate Processes, 1941, rozdział X.
18. Kolthoff, Furman, Potentiometric Titrations, 1931; Furman, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* **2**, 213 (1930); *Trans. Electrochem. Soc.* **76**, 45 (1939); Glasstone, *Ann. Rep. Chem. Soc.* **30**, 283 (1933); Glasstone, Sutton's Volumetric Analysis, 1935, część V.
19. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 2138 (1925).
20. MacInnes i in., *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 2831 (1926); **51**, 1119 (1929); **53**, 555 (1931); *Z. physik. Chem.* **130**, 217 (1927).
21. Ogg, *Z. physik. Chem.* **27**, 285 (1898); Reichinstein, *Z. physik. Chem.* **97**, 257 (1921); Kasarnowsky, *Z. anorg. Chem.* **128**, 117 (1923).
22. Latimer, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1829 (1938).
23. Jones, Baeckström, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1524 (1934).
24. Knüppfer, *Z. physik. Chem.* **26**, 255 (1898).
25. Jeffery, *Trans. Faraday Soc.* **20**, 390 (1924).

ROZDZIAŁ VIII

UKŁADY UTLENIAJĄCO-REDUKUJĄCE

Potencjały utleniająco-redukujące (redoksy). Na str. 225 wykazano, że można otrzymać elektrodę odwracalną przez zanurzenie elektrody nie reagującej do roztworu zawierającego pewne substancje w postaci zredukowanej i utlenionej. Elektrody takie noszą nazwę *elektrod utleniająco-redukujących* lub *elektrod redoksy.* Wykazano również, i należy to podkreślić, że nie ma istotnej różnicy między elektrodami tego typu i elektrodami omówionymi wyżej, złożonymi z metalu w roztworze jego kationów lub niemetalu w roztworze zawierającym odpowiednie aniony. Fakt nieistnienia specjalnej różnicy występuje np. w układzie jod-jon jodowy, który rozpatruje się często jako układ utleniająco-redukujący. Niemniej jednak pewne układy utleniająco-redukujące (stosując to wyrażenie w jego specjalnym znaczeniu) mają ciekawe cechy i pewne wspólne własności, które usprawiedliwiają rozpatrywanie ich oddzielnie.

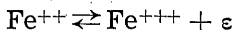
Zgodnie z wiadomościami ogólnymi, podanymi na wstępie rozdziału VII, odnoszącymi się do reakcji wszystkich typów (łącznie z reakcjami utlenienia i redukcji), potencjał elektrody stanowiącej układ

stan zredukowany $\rightleftarrows$ stan utleniony + n elektronów

wyraża się ogólnym równaniem

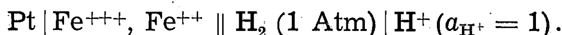
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{(stan utleniony)}}{\text{(stan zredukowany)}}, \qquad (1)$$

gdzie n oznacza różnicę liczby elektronów między obu stanami, a wyrażenia w nawiasach oznaczają aktywności. Potencjały utleniająco-redukujące, podobnie jak i inne typy potencjałów rozpatrzone w rozdziale poprzednim, wyraża się zwykle względem potencjału elektrody wodorowej i np. dla układu:



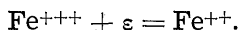
$$Fe^{++} \rightleftarrows Fe^{+++} + \varepsilon$$

potencjał elektrody, jak to się zwykle przyjmuje, jest siłą elektromotoryczną ogniwa



$$Pt \mid Fe^{+++}, Fe^{++} \parallel H_2 \text{ (1 Atm)} \mid H^+ (a_{H^+} = 1).$$

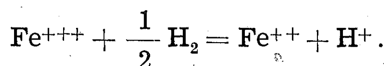
Stosując zwykłą konwencję, że SEM ogniwa jest dodatnia, jeżeli naboje dodatnie w ogniwie płyną od strony prawej do lewej, reakcję na elektrodzie lewej przy przejściu 1 faradaya można przedstawić następująco:



$$Fe^{+++} + \varepsilon = Fe^{++}.$$

Wynik ten można otrzymać również wprost przez analogię z procesem, zachodzącym w elektrodzie M, M^+, a mianowicie $M^+ + \varepsilon = M$.

Na prawej elektrodzie zachodzi reakcja: $\frac{1}{2} H_2 = H^+ + \varepsilon$, zatem reakcja sumaryczna, zachodząca w ogniwie podczas przepływu 1 faradaya, wyraża się równaniem



$$Fe^{+++} + \frac{1}{2} H_2 = Fe^{++} + H^+.$$

SEM całego ogniwa w takim przypadku można wyrazić jak zwykle

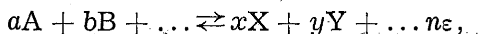
$$E = E^0_{Fe^{++}, Fe^{+++}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{+++}} \cdot a_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{Fe^{++}} \cdot a_{H^+}},$$

a ponieważ aktywności wodoru gazowego i jonów wodorowych z założenia przyjmuje się za równe jedności, więc

$$E = E^0_{Fe^{++}, Fe^{+++}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{+++}}}{a_{Fe^{++}}}. \qquad (2)$$

Widać stąd, że iloraz aktywności stanu utlenionego i zredukowanego określa potencjał utleniająco-redukujący zgodnie z równaniem ogólnym (1). Potencjał normalny E^0 jest oczywiście równy potencjałowi układu, w którym oba stany mają aktywność równą jedności.

W najogólniejszym przypadku układu utleniająco-redukującego



$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} + \ldots \rightleftarrows x\mathrm{X} + y\mathrm{Y} + \ldots n\varepsilon,$$

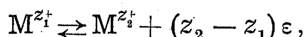
gdzie przejście od stanu zredukowanego (A, B itd.) do stanu utlenionego (X, Y itd.) jest związane ze zmianą liczby elektronów o n, potencjał można wyrazić (por. str. 274) w sposób następujący:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_X^x \cdot b_Y^y}{a_A^a \cdot a_B^b}. \qquad (3)$$

Gdy wszystkie brane pod uwagę substancje, a mianowicie A, B, ... X, Y itd. znajdują się w stanie podstawowym, tj. mają aktywność równą jed-

ności, to potencjał równy jest E^0, tj. potencjałowi normalnemu układu utleniająco-redukującego. Należy pamiętać, że dla otrzymania stabilnej wartości potencjału odwracalnego powinny być obecne wszystkie substancje, tworzące dany układ. Zgodnie z równaniem (3) potencjał rzeczywisty będzie zależał od ich względnych aktywności.

Typy odwracalnych układów utleniająco-redukujących. Zbadano różne typy odwracalnych układów utleniająco-redukujących. Układy najprostsze składają się z jonów tego samego metalu o dwóch stopniach utlenienia, jak np. roztwór jonów żelazawych i żelazowych. Jeżeli M^{z_1+} i M^{z_2+} oznaczają dwa kationy metalu M, o nabojach odpowiednio z_1 i z_2 a z_1 jest mniejsze od z_2, to reakcja zachodzi według schematu



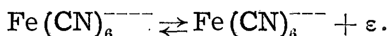
$$M^{z_1+} \rightleftarrows M^{z_2+} + (z_2 - z_1)\varepsilon,$$

a potencjał wyraża się równaniem

$$E = E^0 + \frac{RT}{(z_2 - z_1)F} \ln \frac{a_2}{a_1},$$

gdzie a_2 i a_1 oznaczają odpowiednio aktywności postaci utlenionej i zredukowanej.

Drugi typ układu stanowią zespoły dwóch anionów, o różnych nabojach, np. jony żelazo- i żelazicyjanku:



$$Fe(CN)_6^{----} \rightleftarrows Fe(CN)_6^{---} + \varepsilon.$$

Potencjał elektrody w przypadku tego układu wyraża się równaniem

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe(CN)_6^{---}}}{a_{Fe(CN)_6^{----}}}.$$

W niektórych przypadkach reakcja zachodzi między anionami i kationami tego samego metalu. W układach tego typu równowaga, a więc i równanie potencjału elektrody zależy również od stężenia jonów wodorowych. Jako przykład może tu służyć układ: jon nadmanganianowy i jon manganawy, a mianowicie



$$Mn^{++} + 4H_2O \rightleftarrows MnO_4^- + 8H^+ + 5\varepsilon,$$

dla którego potencjał elektrody wyraża się równaniem

$$E = E^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8}{a_{Mn^{++}}},$$

ponieważ aktywność wody w roztworach rozcieńczonych jest równa jedności.

W przypadku niektórych ważnych układów utleniająco-redukujących,

w reakcji bierze udział jedna lub kilka substancji stałych. Tak na przykład w przypadku równowagi



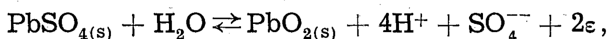
$$Mn^{++} + 2H_2O \rightleftarrows MnO_{2(s)} + 4H^+ + 2\varepsilon$$

potencjał wyraża się równaniem

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^4_{H^+}}{a_{Mn^{++}}},$$

ponieważ, zgodnie z definicją potencjału normalnego, aktywność dwutlenku manganu przyjęto za równą jedności.

W równowadze reakcji



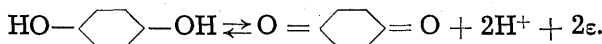
$$PbSO_{4(s)} + H_2O \rightleftarrows PbO_{2(s)} + 4H^+ + SO_4^{--} + 2\varepsilon,$$

która ma duże znaczenie jako jedna z reakcji zachodzących w akumulatorze ołowianym, biorą udział dwie fazy stałe, a mianowicie siarczan ołowiawy i dwutlenek ołowiu, a więc

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a^4_{H^+} \cdot a_{SO_4^{--}}.$$

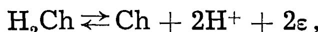
Potencjał zależy więc od czwartej potęgi aktywności jonów wodorowych oraz od aktywności jonów siarczanowych w roztworze.

Znana jest duża liczba odwracalnych układów utleniająco-redukujących, składających się ze związków organicznych. Większość ich stanowią układy typu chinon-hydrochinon. Najprostszym przykładem tego typu jest



$$HO-C_6H_4-OH \rightleftarrows O=C_6H_4=O + 2H^+ + 2\varepsilon.$$

Układy te można przedstawić w postaci równania ogólnego



$$H_2Ch \rightleftarrows Ch + 2H^+ + 2\varepsilon,$$

gdzie H_2Ch oznacza postać zredukowaną, tj. hydrochinon, a Ch — utlenioną, tj. chinon. Potencjał takiego układu wyraża się równaniem

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Ch} \cdot a^2_{H^+}}{a_{H_2Ch}}. \qquad (4)$$

W szeregu przypadków wygodnie jest utrzymywać stałą aktywność jonów wodorowych i włączyć odpowiedni wyraz do wartości E^0. W takim przypadku równanie (4) przybiera postać

$$E = E^{0\prime} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Ch}}{a_{H_2Ch}}, \qquad (5)$$

gdzie $E^{0\prime}$ oznacza pomocniczy potencjał normalny, stosujący się do układu o określonej aktywności jonów wodorowych.

Oznaczanie normalnych potencjałów utleniająco-redukujących. Oznaczanie normalnego potencjału utleniająco-redukującego polega zasadni-

czo na zbudowaniu ogniwa, zawierającego dany układ w formie utlenionej i zredukowanej o znanych aktywnościach i zmierzeniu potencjału E tego układu względem odpowiedniej elektrody porównawczej. Wstawienie wartości E do odpowiedniej postaci równania (3) pozwala na obliczenie E^0. Często używa się gładkiej platyny jako metalu obojętnego, czasami również — platyny platynowanej, rtęci, a szczególnie często — złota.

Obliczenie rzeczywistej wartości potencjału normalnego z danych doświadczalnych napotyka na szereg trudności. Ponieważ mniej więcej do 1925 r. nie udawało się przezwyciężyć tych trudności lub nie uwzględniano odpowiednich poprawek, należy uważać większość pomiarów wykonanych do tego czasu za niedokładne. Po pierwsze, zestawienie układu do pomiarów potencjału utleniająco-redukującego bardzo rzadko pozwala uniknąć powstania potencjału dyfuzyjnego. Po drugie, często rzeczywiste stężenia różnych substancji nie były znane z wystarczającą dokładnością wskutek powstawania jonów zespolonych oraz niecałkowitej dysocjacji i hydrolizy soli obecnych w roztworze. Również i współczynniki aktywności, nie uwzględniane w dawniejszych pracach, mają duże znaczenie, co wynika z podanych dalej rozważań.

W prostym przypadku układu, zbudowanego z dwu jonów, o różnych nabojach, np. Fe^{+++}, Fe^{++} lub $Fe(CN)_6^{---}$, $Fe(CN)_6^{----}$, i oznaczonych odpowiednio indeksami 2 i 1, równanie określające jego potencjał ma postać następującą:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_2}{a_1} = E_0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{c_2}{c_1} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{f_2}{f_1}. \quad (6)$$

Aktywności zastąpiono tu iloczynami stężeń i współczynników aktywności. Stosując graniczne równanie Debye'a—Hückela (patrz str. 175)

$$\lg f_i = -Az_i^2\sqrt{\mu}$$

otrzymamy

$$\lg\frac{f_2}{f_1} = A(z_1^2 - z_2^2)\sqrt{\mu},$$

a podstawiając to wyrażenie do równania (6) otrzymamy

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{c_2}{c_1} + 2{,}303\frac{RT}{nF}A(z_1^2 - z_2^2)\sqrt{\mu}.$$

Jeżeli rozpuszczalnikiem jest woda, to w temperaturze 25°C stała A wynosi 0,509. Równanie to przybiera zatem następującą postać:

$$E = E^0 + \frac{0{,}05915}{n}\lg\frac{c_2}{c_1} + \frac{0{,}0301}{n}(z_1^2 - z_2^2)\sqrt{\mu}. \quad (7)$$

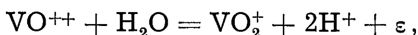
W przypadku większości układów utleniająco-redukujących wartość $(z_1^2 - z_2^2)$ jest stosunkowo duża, np. dla układu $Fe(CN)_6^{----}$ i $Fe(CN)_6^{---}$ wynosi ona 7. Ostatni składnik równania (7) uwzględniający

współczynniki aktywności może więc mieć znaczną wartość. Następnie należy zauważyć, że siła jonowa zawiera sumę kwadratów wartościowości. Wobec tego μ może mieć dużą wartość nawet w stosunkowo rozcieńczonych roztworach [1]. Obecność soli obojętnych, które dodawano często do roztworu w dawniejszych badaniach potencjałów, zwiększa siłę jonową, a zatem wywiera wpływ na potencjał, nawet jeżeli stosunek ilości postaci utlenionej i zredukowanej danej substancji pozostaje stały.

Charakterystyczny wpływ błędu, powstającego w wypadku nieuwzględnienia współczynnika aktywności, ilustrują wyniki otrzymane przez Petersa (1898 r.) w jednym z najwcześniejszych ilościowych badań odwracalnych elektrod utleniająco-redukujących. Opierając się na pomiarach wykonanych w roztworach, zawierających chlorek żelazawy i żelazowy o różnych stosunkach ilościowych w 0,1n roztworze kwasu solnego, Peters otrzymał w przybliżeniu stałą wartość 0,713 V w 17°C uwzględniając iloraz stężeń, a nie aktywności. Wartość tę uważano przez szereg lat za poprawną, lecz różni się ona o około 0,07 V od wartości potencjału normalnego tego układu, oznaczonej ostatnio. Wartość tej różnicy jest bliska wartości poprawki uwzględniającej współczynniki aktywności, którą można obliczyć z równania (7), przyjmując wielkość siły jonowej równą 0,25, co odpowiada w przybliżeniu sile jonowej roztworów badanych przez Petersa. Jakkolwiek graniczne równanie Debye'a—Hückela dla tak wysokiej siły jonowej nie jest już słuszne, jednak należy zauważyć, że rząd wielkości poprawki otrzymanej w ten sposób jest właściwy.

W ostatnich latach dużo uwagi poświęcano zagadnieniu usunięcia lub możliwego ograniczenia źródła błędów przy oznaczaniu normalnych potencjałów utleniająco-redukujących. Gdzie tylko jest to możliwe, używa się soli całkowicie zdysocjowanych, np. nadchloranów, a gdy występuje hydroliza, to wprowadza się poprawki. Ogniwa zestawia się w ten sposób, aby powstające potencjały dyfuzyjne były niewielkie i aby w razie potrzeby można było je wyznaczyć, a dla uniknięcia poprawki, uwzględniającej aktywności, wyniki ekstrapoluje się do rozcieńczenia nieskończenie wielkiego. Jedną ze stosowanych metod można wyjaśnić na opisanym dalej przykładzie*.

W celu oznaczenia potencjału utleniająco-redukującego układu zawierającego jony wanadu pięcio- i czterowartościowego (VO_2^+) i (VO^{++}), a mianowicie



$$VO^{++} + H_2O = VO_2^+ + 2H^+ + \varepsilon\,,$$

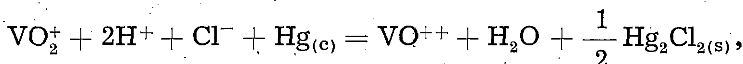
wykonano pomiary SEM ogniwa



$$Pt\,|\,VO_2Cl,\ VOCl_2,\ HCl\,\vdots\,HCl,\ Hg_2Cl_{2(s)}\,|\,Hg$$

* Patrz również zadanie 4, str. 358.

zawierającego 3 składniki VO_2Cl, $VOCl_2$ i kwas solny w różnych stężeniach [2]. Stosując identyczne stężenie kwasu w obu częściach ogniwa obniżano potencjał dyfuzyjny do wartości, którą można było zaniedbać. Podczas przepływu 1 faradaya w ogniwie zachodzi reakcja następująca:



$$VO_2^+ + 2H^+ + Cl^- + Hg_{(c)} = VO^{++} + H_2O + \frac{1}{2}Hg_2Cl_{2(s)},$$

a SEM wyraża się równaniem

$$E = E^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{VO_2^+}\cdot a_{H^+}^2\cdot a_{Cl^-}}{a_{VO^{++}}}, \tag{8}$$

w którym podstawowa siła elektromotoryczna E^0 jest równa różnicy normalnego potencjału utleniająco-redukującego układu V^5 i V^4 i potencjału normalnego elektrody kalomelowej; potencjał elektrody kalomelowej w temperaturze 25°C wynosi 0,2680 V. Po zastąpieniu aktywności jonów VO^{++} i VO_2^+ iloczynami odpowiednich stężeń i współczynników aktywności, f_1 i f_2, równanie (8) przybierze postać następującą:

$$E - \frac{RT}{F}\ln a_{H^+}^2\cdot a_{Cl^-} - \frac{RT}{F}\ln\frac{c_{VO_2^+}}{c_{VO^{++}}} = E^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{f_2}{f_1}. \tag{9}$$

Ponieważ kwas solny można uważać za całkowicie zdysocjowany, więc c_{H^+} i c_{Cl^-} można przyjąć za równe c_{HCl}, czyli równe stężeniu kwasu solnego w ogniwie. Następnie iloczyn f_{H^+} i f_{Cl^-} będzie równy f_{HCl}^2, gdzie f_{HCl} oznacza średni współczynnik aktywności kwasu solnego. Wynika stąd, że wielkość $a_{H^+}^2\cdot a_{Cl^-}$, która jest równa $(c_{H^+}^2 . c_{Cl^-})\, f_{H^+}^2\cdot f_{Cl^-}$, może być zastąpiona przez $c_{HCl}^3\cdot f_{HCl}^2\cdot f_{H^+}$. Podstawiając tę wartość do równania (9) otrzymamy po przekształceniu

$$E - \frac{3RT}{F}\ln c_{HCl} - \frac{RT}{F}\ln\frac{c_{VO_2^+}}{c_{VO^{++}}} = E^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{f_2\cdot f_{HCl}^2\cdot f_{H^+}}{f_1}. \tag{10}$$

W rozcieńczeniu nieskończenie wielkim wyraz zawierający współczynniki aktywności staje się równy zeru. Wynika stąd, że po podstawieniu do lewej strony równania (10) wyników pomiarów otrzymanych dla układów zawierających różne stężenia trzech składników i po ekstrapolacji lewej strony do stężenia zerowego otrzymamy wartość E^0 danego ogniwa. Wyrażając graficznie lewą stronę równania (10) jako funkcję siły jonowej, znajduje się przez ekstrapolację wartość E^0 równą 0,7303 V. Wynika stąd, że potencjał normalny układu VO^{++}, $VO_2^+ + 2H^+$ jest równy 0,730 + 0,268, tj. 0,998 V.

Druga metoda ekstrapolacji opiera się na tym, że f_{H^+} przyjmuje się

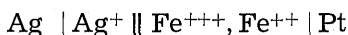
w przybliżeniu za równe f_{HCl}. W tych warunkach równanie (9) można napisać w sposób następujący:

$$E - \frac{3RT}{F}\ln c_{HCl} - \frac{3RT}{F}\ln f_{HCl} - \frac{RT}{F}\ln\frac{c_{VO_2^+}}{c_{VO^{++}}} = E^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{f_2}{f_1}. \quad (11)$$

Wartości współczynników aktywności kwasu solnego w roztworze o danej sile jonowej można znaleźć w tablicach, a następnie ekstrapolując wartości lewej strony równania dla różnych stężeń — do zerowej siły jonowej — otrzymamy E^0. Druga możliwość opiera się na zastąpieniu $\lg f_{HCl}$ wzorem Debey'a—Hückela $-A\sqrt{\mu}$ i ekstrapolacji lewej strony równania (11) w zależności od odpowiedniej funkcji siły jonowej. Istnieje szereg możliwości ekstrapolacji; wybiera się zawsze tę, przy której krzywa ekstrapolowana jest możliwie najbliższa prostej, ponieważ w tym przypadku ekstrapolacja do rozcieńczenia nieskończenie wielkiego daje wyniki najwiarygodniejsze*.

Druga metoda oznaczania normalnych potencjałów utleniająco-redukujących posługuje się stałymi równowagi, oznaczonymi na drodze chemicznej [3].

Reakcja chemiczna, zachodząca w hipotetycznym ogniwie bez potencjału dyfuzyjnego



$$Ag \mid Ag^+ \parallel Fe^{+++}, Fe^{++} \mid Pt$$

podczas przepływu 1 faradaya, wyraża się równaniem



$$Ag^+ + Fe^{++} = Ag + Fe^{+++}.$$

Podstawowa SEM tego ogniwa E^0, gdy aktywności wszystkich substancji reagujących są równe jedności, wyraża się następującym równaniem (por. str. 297):

$$E^0 = \frac{RT}{F}\ln K = \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{Fe^{+++}}}{a_{Fe^{++}} \cdot a_{Ag^+}}\right)_{równ.}, \quad (12)$$

* Ekstrapolację należy prowadzić zawsze na podstawie znanych praw rządzących danym zjawiskiem, popartych interpretacją fizyczną mechanizmu. W przypadku przeciwnym ekstrapolacja może prowadzić do poważnych błędów. Jako przykład poprawnej ekstrapolacji może służyć zastosowanie prawa granicznego Debye'a—Hückela do oznaczania potencjałów normalnych i stałych dysocjacji (patrz rys. 56 i 65). Krzywą rysuje się tak, aby przy dużym rozcieńczeniu, tj. w zakresie stosowalności prawa granicznego można było otrzymać linię prostą. W tych warunkach słuszna jest ekstrapolacja liniowa. Jako przykład ekstrapolacji nieprawidłowej może służyć wykonana przez Hicklinga i Salta czysto formalna ekstrapolacja liniowa krzywych spadku potencjału przy komutacyjnej metodzie oznaczania nadnapięcia wodoru. Jak zobaczymy dalej, na podstawie takiej ekstrapolacji autorzy wyciągnęli fałszywe wnioski o istnieniu maksimum na krzywych nadnapięcia (przyp. red. wydania rosyjskiego).

gdzie aktywności odpowiadają stanowi równowagi, co oznaczono indeksem „równ". Aktywność stałego srebra jest równa jedności i dlatego nie występuje ona w stałej równowagi. Podstawowa SEM jest równa także różnicy potencjałów normalnych elektrody srebrnej i elektrody żelazo-wo-żelazawej, tj.

$$E^0 = E^0_{Ag,Ag^+} - E^0_{Fe^{++},Fe^{+++}}. \quad (13)$$

Jeżeli zatem można by oznaczyć analitycznie stałą równowagi reakcji zachodzącej w ogniwie, to można by również obliczyć wartość $E^0_{Fe^{++},Fe^{+++}}$, ponieważ potencjał normalny srebra jest znany (patrz tabl. 49).

Roztwór nadchloranu żelazowego, zawierający wolny kwas nadchlorowy w celu cofnięcia hydrolizy, wytrząsa się z drobno sproszkowanym srebrem aż do ustalenia równowagi układu



$$Ag + Fe(ClO_4)_3 = AgClO_4 + Fe(ClO_4)_2.$$

Ponieważ nadchlorany są bardzo mocnymi elektrolitami, więc można przyjąć, że w niezbyt dużych stężeniach są one zdysocjowane całkowicie. Reakcja ta odpowiada więc reakcji odwrotnej do zachodzącej w hipotetycznym ogniwie, opisanym wyżej. Wykonanie analizy roztworu w stanie równowagi pozwala obliczyć stałą równowagi k, wyrażoną za pomocą stężeń, dla różnych wartości siły jonowej. Wielkość k jest związana następującym równaniem z prawdziwą stałą równowagi:

$$K^{-1} = \frac{a_{Fe^{++}} \cdot a_{Ag^+}}{a_{Fe^{+++}}} = \frac{c_{Fe^{++}} \cdot c_{Ag^+}}{c_{Fe^{+++}}} \cdot \frac{f_{Fe^{++}} \cdot f_{Ag^+}}{f_{Fe^{+++}}} = k \frac{f_{Fe^{++}} \cdot f_{Ag^+}}{f_{Fe^{+++}}}.$$

Jeżeli współczynniki aktywności wyrazi się za pomocą siły jonowej roztworu zgodnie z rozwiniętym równaniem Debye'a—Hückela (patrz str. 179), to

$$-\lg K = \lg k + \lg f_{Ag^+} + \lg f_{Fe^{++}} - \lg f_{Fe^{+++}} =$$

$$= \lg k - (z^2_{Fe^{++}} + z^2_{Ag^+} - z^2_{Fe^{+++}}) A \sqrt{\mu} + C\mu = \lg k - 4A\sqrt{\mu} + C\mu.$$

Wartość A dla wody w temperaturze 25°C wynosi 0,509, a wartość C znajduje się doświadczalnie. W razie potrzeby można uwzględnić również następny składnik z równania Debye'a—Hückela, a mianowicie $D\mu^2$, zawierający empiryczną wielkość D. W ten sposób można więc obliczyć prawdziwą stałą równowagi K na podstawie danych doświadczalnych. Stwierdzono w ten sposób, że K w temperaturze 25°C wynosi 1,883; stąd na podstawie równań (12) i (13), wiedząc, że potencjał normalny srebra jest równy 0,799 V, otrzymamy w temperaturze 25°C

$$0{,}799 - E^0_{Fe^{++},Fe^{+++}} = 0{,}05915 \lg 1{,}883 = 0{,}016 \text{ V},$$

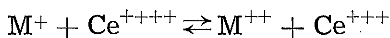
skąd

$$E^0_{Fe^{++}, Fe^{+++}} = 0,783 \text{ V}.$$

Wykonano również bezpośrednie pomiary potencjału układu zawierającego jony żelazawe i żelazowe. Uwzględniając hydrolizę i współczynniki aktywności substancji reagujących stwierdzono, że potencjał normalny w temperaturze 25°C jest równy 0,772 V. Dla otrzymania jednak tej wartości trzeba było uwzględnić tyle poprawek, że wartość otrzymana na drodze pomiarów równowagi jest przypuszczalnie dokładniejsza [4].

Przybliżone oznaczanie potencjałów normalnych. Wielokrotnie badano układy utleniająco-redukujące, dla których nie można otrzymać wystarczająco dokładnych wartości potencjału normalnego. Spowodowane to być może trudnościami uwzględniania aktywności składników, niedokładną znajomością stężeń substancji lub powolnym ustalaniem się równowagi między roztworem i metalem obojętnym elektrody. Przypuszczalnie w tych wszystkich przypadkach, gdy zmiana liczby elektronów podczas przejścia ze stanu utlenionego do zredukowanego, tj. wartość n dla układu utleniająco-redukującego, jest stosunkowo duża, procesy utlenienia i redukcji zachodzą w kilku etapach, przy czym jeden lub kilka z nich mogą być powolne. W tym przypadku równowaga między układem w roztworze i elektrodą będzie się ustalała powoli i mierzony potencjał może być błędny. W celu ułatwienia osiągnięcia równowagi można używać „pośredników" dla ustalenia potencjału [5]. Taki „pośrednik potencjału" jest substancją, która ulega odwracalnemu utlenieniu i redukcji i szybko osiąga stan równowagi z elektrodą.

Rozpatrzmy jako przykład układ dwu jonów M^+ i M^{++}, który osiąga powoli stan równowagi z elektrodą, i załóżmy, że jako pośrednika ustalenia potencjału dodano nieznacznej ilości soli cerowej. Reakcja

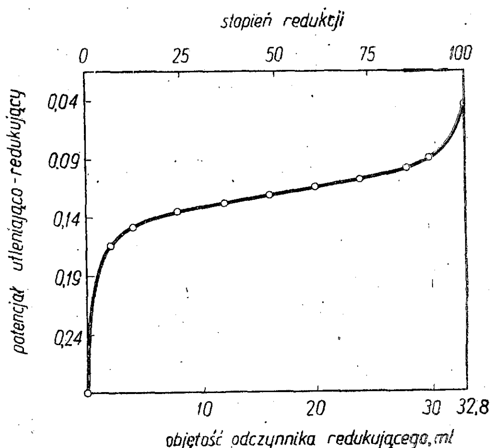


$$M^+ + Ce^{++++} \rightleftarrows M^{++} + Ce^{+++}$$

zachodzi tak długo, aż w układzie ustali się równowaga, przy czym potencjał układu Ce^{+++}, Ce^{++++} powinien być wtedy równy potencjałowi układu M^+, M^{++}(por. str. 334). Układ cerowo-cerawy osiąga szybko równowagę z metalem obojętnym (np. z platyną) elektrody i obserwowany potencjał stanowi zatem potencjał układu Ce^{+++}, Ce^{++++} i układu M^+, M^{++} w roztworze badanym. Jeżeli dodana ilość „pośrednika" jest niewielka, to przy ustalaniu równowagi chemicznej podanej reakcji M^+ zanika, a M^{++} powstaje w ilościach, które można pominąć. Można zatem uważać, że potencjał mierzony w obecności „pośrednika" nie różni się od potencjału układu wyjściowego. Oprócz soli cerowych używa się również jodu jako „pośrednika potencjału". Elektroda platynowa mierzy

w tym przypadku potencjał układu jod-jodek. Aby wyniki otrzymane w obecności „pośrednika" miały określone znaczenie termodynamiczne, nie powinny one zależeć od rozdzaju „pośrednika" i materiału elektrody, o ile zupełnie nie reaguje on chemicznie z roztworem.

Oznaczanie potencjałów normalnych z krzywych miareczkowania. Jedną z metod badania układów utleniająco-redukujących stanowi oznaczanie potencjałów podczas miareczkowania odpowiednią substancją, która jest często równocześnie pośrednikiem potencjału. Metodę tę wykorzystano dość szeroko do badania układów zawierających związki organiczne. Czystą utlenioną postać substancji, tworzącą dany układ, np. chinon lub inną podobną substancję, rozpuszcza się w roztworze o określonym stężeniu jonów wodorowych, a więc w roztworze buforowym (patrz rozdział XI), i do otrzymanego roztworu, mieszanego gazem obojętnym (np. azotem), dodaje się, unikając dostępu powietrza, roztworu reduktora, np. $TiCl_3$ lub $Na_2S_2O_4$. Po każdorazowym dodaniu substancji miareczkującej mierzy się potencjał elektrody obojętnej (platynowej, złotej lub rtęciowej) zanurzonej w roztworze, względem elektrody porównawczej (np. kalomelowej). Otrzymane w ten sposób wyniki, wyrażone graficznie, są analogiczne do krzywej przedstawionej na rysunku 77. Na osi rzędnych zaznaczono wartości potencjału elektrody, otrzymane podczas dodawania różnych ilości roztworu chlorku tytanawego do roztworu buforowego (pH = 6,98) 1-naftolo-2-sulfoindofenolu w temperaturze 30°C, a na osi odciętych zaznaczono objętości roztworu dodawanego [6]. Punkt, w którym potencjał ulega nagłej zmianie, odpowiada całkowitej redukcji (por. str. 336). Ilość dodanego do tej chwili roztworu reduktora (rys. 77) jest równoważna całkowitej początkowej ilości utlenionej substancji organicznej. Z ilości roztworu reduktora dodanej w różnych stadiach można obliczyć stosunki stężeń postaci utlenionej (u) i zredukowanej (r), do czego nie jest nawet potrzebna znajomość ilości wyjściowej substancji utlenionej, ani stężenia roztworu miareczkującego. Jeżeli t_c oznacza objętość roztworu miareczkującego dodanego do chwili nagłej zmiany potencjału, tj. do chwili ukończenia redukcji, a t — ilość rozwoju miareczkującego w dowolnej chwili miarecz-



77. Redukcja 1-naftolo-2-sulfoindofenolu.

kowania, to w chwili tej u jest równoważne $t_c - t$, a r jest równoważne t pod warunkiem, że roztwór miareczkujący jest silnym reduktorem*. Zgodnie z równaniem (1), zastępując stosunek aktywności stosunkiem stężeń, otrzymamy

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{u}{r} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{t_c - t}{t}, \quad (14)$$

$E^{0'}$ oznacza tu potencjał normalny układu w przypadku stężenia jonów wodorowych, odpowiadającego warunkom danego doświadczenia. W ten sposób można oznaczyć wartość $E^{0'}$ dla szeregu punktów na krzywej miareczkowania. Jeżeli układ zachowuje się zadowalająco, wartości te powinny być w przybliżeniu stałe. W tablicy 52 podano wartości otrzymane po podstawieniu do równania (14) danych, przedstawionych graficznie na krzywej rysunku 77.

Tablica 52

Wyznaczenie przybliżonego potencjału normalnego 1-naftolo-2-sulfoindofenolu ($pH = 6{,}98$; temperatura 30°C)

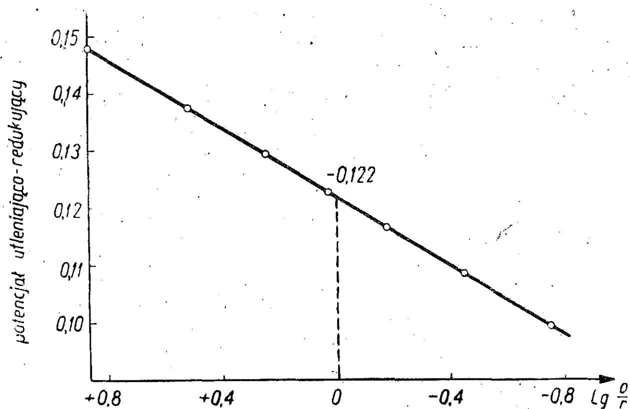
t	Redukcja, %	E	$\frac{RT}{2F} \ln \frac{t_c - t}{t}$	$E^{0'}$
4,0	12,2	0,1479	0,0258	0,1221
8,0	24,4	0,1368	0,0148	0,1220
12,0	36,6	0,1292	0,0072	0,1220
16,0	48,8	0,1224	0,0006	0,1218
20,0	61,0	0,1159	— 0,0058	0,1217
24,0	73,2	0,1085	— 0,0131	0,1216
28,0	85,4	0,0985	— 0,0230	0,1215
32,8(t_c)	100,0	0,036	—	—

Opisaną metodę można stosować również i w kierunku przeciwnym, wychodząc z postaci zredukowanej układu i miareczkując ją utleniaczem, np. dwuchromianem potasu. Otrzymane w ten sposób potencjały normalne są zgodne z potencjałami oznaczonymi podczas miareczkowania postaci utlenionej reduktorem oraz z potencjałami mierzonymi w mieszaninach, składających się ze znanych ilości postaci utlenionej i zredukowanej. Obecność układów nieorganicznych utlenionych lub zredukowanych, mających często tę zaletę, że mogą być pośrednikami potencjału, nie wpływa w sposób istotny na wyniki.

Nieco później zostanie wykazane, że wartość zmiany liczby elektronów n przy przejściu od postaci zredukowanej do utlenionej i odwrotnie

* Warunki konieczne do wystarczającej efektywności redukcji będą rozpatrzone dokładniej na str. 337 .

jest dosyć interesująca. Jeżeli wartość ta jest nieznana, to można ją obliczyć z nachylenia płaskiej części krzywej, podobnej do krzywej wyobrażonej na rysunku 77. O nachyleniu tym decyduje jedynie wartość n; nie zależy ono natomiast od własności chemicznych układu. Im większą wartość ma n, tym bardziej płaska jest krzywa. Dokładnie n można wyznaczyć graficznie z wykresu przedstawiającego potencjał E jako funkcję $\lg \frac{u}{r}$ lub równoważnej wielkości $\lg \frac{t_c - t}{t}$. Zgodnie z równaniem (14) wykres ten powinien przedstawiać linię prostą o współczynniku kierunkowym $+2{,}303 \frac{RT}{nF}$, tj. $+\frac{0{,}059}{n}$ w temperaturze 25°C lub $+\frac{0{,}060}{n}$ w temperaturze 30°C. Dane otrzymane z rysunku 77 przedstawiono w ten sposób graficznie na rysunku 78. Jak należało oczekiwać, punkty leżą na



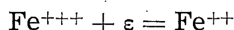
78. Wyznaczanie n i $E^{0\prime}$.

linii prostej, której współczynnik kierunkowy w temperaturze 30°C wynosi 0,03, a więc $n = 2$. Potencjał normalny układu o danym stężeniu jonów wodorowych $E^{0'}$ określa punkt, w którym stosunek $\frac{u}{r} = 1$, a więc $\lg \frac{u}{r} = 0$. Jak widać z rysunku, w punkcie tym potencjał wynosi 0,122 V, co odpowiada również danym z tablicy 52.

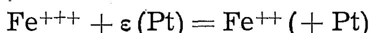
Normalne potencjały utleniająco-redukujące. Pewne wartości normalnych potencjałów utleniająco-redukujących w temperaturze 25°C podano w tablicy 53 [7]. Znak potencjału jest zgodny z przyjętą umową (patrz str. 226) i ze zwyczajem, że elektrodę obojętną pisze się przed symbolami oznaczającymi układ badany; np. potencjał normalny elektrody $Pt|Fe^{++}, Fe^{+++}$ wynosi 0,783 V (znak ujemny przed wartością potencja-

łu w woltach wskazywałby na tendencję przechodzenia elektronów z roztworu do metalu).

W danym szczególnym przypadku znormalizowany potencjał termodynamiczny reakcji



$$Fe^{+++} + \varepsilon = Fe^{++}$$

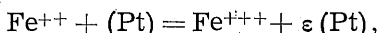


$$Fe^{+++} + \varepsilon\,(Pt) = Fe^{++}\,(+\,Pt)$$

wyniesie

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -0{,}783F.$$

Gdyby elektrodę przedstawiał schemat Fe^{++}, $Fe^{+++}|Pt$, tj. gdyby metal obojętny był napisany po stronie przeciwnej niż poprzednio, to znak potencjału byłby przeciwny, tj. $-0{,}783$ V. Potencjał ujemny w tym przypadku oznacza, że układ dąży do reakcji wyrażonej następującym równaniem:



$$Fe^{++} + (Pt) = Fe^{+++} + \varepsilon\,(Pt),$$

odwrotnej do reakcji napisanej poprzednio. Kolejność pisania składników roztworu, a mianowicie Fe^{++}, Fe^{+++} albo Fe^{+++}, Fe^{++}, jest nieistotna, mimo że ogólnie przyjmuje się pierwszy z podanych sposobów.

Tablica 53

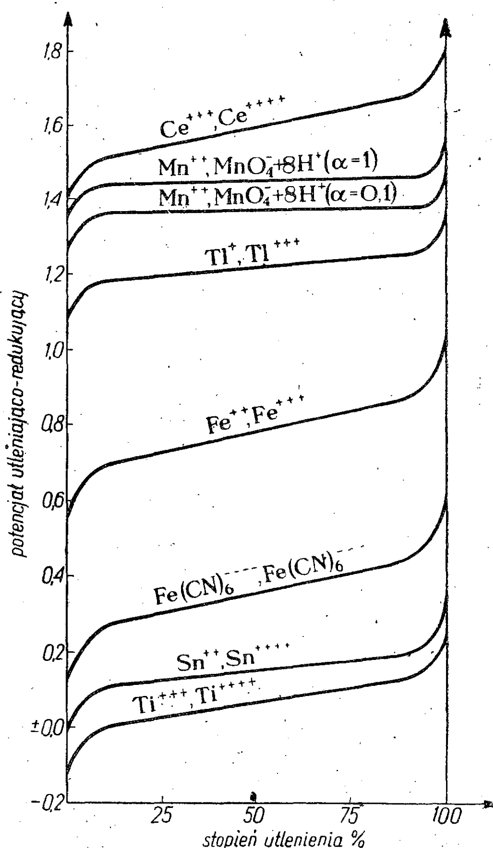
Utleniająco-redukujące potencjały normalne w temperaturze 25°C *

Elektroda	Reakcja	Potencjał
Co^{++}, Co^{+++}	$Co^{+++} \rightarrow Co^{++} + \varepsilon$	1,82
Pb^{++}, Pb^{+++}	$Pb^{++} \rightarrow Pb^{++++} + 2\varepsilon$	1,75
$PbSO_{4(s)}$, $PbO_{2(s)}$, SO_4^{--}	$PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{--} + 2\varepsilon$	1,685
Ce^{+++}, Ce^{++++}	$Ce^{+++} \rightarrow Ce^{++++} + \varepsilon$	1,61
Mn^{++}, MnO_4^-, H^+	$Mn^{++} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5\varepsilon$	1,52
Tl^+, Tl^{+++}	$Tl^+ \rightarrow Tl^{+++} + 2\varepsilon$	1,22
Hg_2^{++}, Hg^{++}	$Hg_2^{++} \rightarrow 2Hg^{++} + 2\varepsilon$	0,906
Fe^{++}, Fe^{+++}	$Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + \varepsilon$	0,783
MnO_4^{--}, MnO_4^-	$MnO_4^{--} \rightarrow MnO_4^- + \varepsilon$	0,54
$Fe(CN)_6^{----}$, $Fe(CN)_6^{---}$	$Fe(CN)_6^{----} \rightarrow Fe(CN)_6^{---} + \varepsilon$	0,356
Cu^+, Cu^{++}	$Cu^+ \rightarrow Cu^{++} + \varepsilon$	0,16
Sn^{++}, Sn^{++++}	$Sn^{++} \rightarrow Sn^{++++} + 2\varepsilon$	0,15
Ti^{+++}, Ti^{++++}	$Ti^{+++} \rightarrow Ti^{++++} + \varepsilon$	0,06
Cr^{++}, Cr^{+++}	$Cr^{++} \rightarrow Cr^{+++} + \varepsilon$	— 0,41

* Bardziej szczegółowa tablica znajduje się na końcu książki (przyp. red. wydania rosyjskiego).

Potencjały podane w tablicy 53 można nazwać potencjałami utlenienia (por. str. 292), ponieważ są one miarą potencjału termodynamicznego reakcji utlenienia. Potencjały reakcji odwrotnych ze znakami przeciwnymi będą zatem potencjałami redukcji.

Zmiany potencjału utleniająco-redukującego. Znając utleniająco-redukujący potencjał normalny danego układu można z odpowiednio przekształconego równania (3) obliczyć potencjał dowolnej mieszaniny postaci utlenionej i zredukowanej danej substancji. W celu wykonania obliczeń przybliżonych wystarczy zamiast aktywności podstawić do wzoru stężenia. W tym przypadku wyniki będą odpowiadały jedynie roztworom rozcieńczonym; pozwolą one jednak na wyjaśnienie pewnych zagadnień ogólnych. Na rysunku 79 przedstawiono szereg otrzymanych w ten sposób krzywych. Krzywe te wykazują zależność potencjału utleniająco-redukującego od względnej zawartości postaci utlenionej danej substancji w układzie. Krzywe te, jak widać, mają kształt analogiczny do krzywej doświadczalnej z rysunku 77. Położenie krzywej względem zera skali potencjałów utleniająco-redukujących zależy od potencjału normalnego układu, który odpowiada potencjałowi układu o zawartości około 50% postaci utlenionej, a o nachyleniu krzywej decyduje różnica między liczbą elektronów postaci utlenionej i zredukowanej. Wpływ stężenia jonów wodorowych w przypadku układu jon nadmanganianowy-jon manganawy wynika z zestawienia dwóch krzywych dla a_{H^+}, równej odpowiednio 1 i 0,1.



79. Potencjały utleniająco-redukujące.

Z krzywych na rysunku 79 widać, że początkowo w miarę wzrostu stężenia substancji w postaci utlenionej potencjał gwałtownie rośnie. Można to wyjaśnić tym, że gdy względna ilość postaci utlenionej jest mała, to już nieznaczny wzrost jej bezwzględnej ilości prowadzi do stosunkowo dużych zmian jej ilości

względnej. Na przykład jeżeli roztwór zawierał 0,1% substancji utlenionej i 99,9% — zredukowanej, to w temperaturze 25°C potencjał wynosił

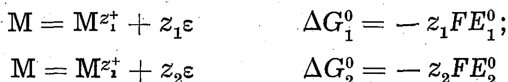
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{u}{r} = E^0 + \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{1}{999} \approx E^0 - \frac{0{,}177}{n}.$$

Wzrost ilości postaci utlenionej tej samej substancji o 1% powoduje wzrost zawartości jej do 1,1%, przy czym następuje oczywiście spadek zawartości postaci zredukowanej danej substancji do 98,9%. Potencjał utleniająco-redukujący będzie zatem równy

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{1{,}1}{98{,}9} \approx E^0 - \frac{0{,}118}{n}.$$

Zmiana potencjału wyniesie zatem około $\frac{0{,}059}{n}$ wolta. Gdy ilości substancji w postaci utlenionej i zredukowanej są tego samego rzędu, to potencjał zmienia się wolniej. Tłumaczy się to podobnie tym, że wzrost lub spadek ilości którejkolwiek z obu postaci danej substancji prowadzi do niewielkich zmian stosunku tych ilości, który decyduje o potencjale utleniająco-redukującym. Zmiana ilości postaci utlenionej o 1%, np. z 49 do 50%, zmienia stosunek ilości postaci utlenionej do zredukowanej z 49/51 do 50/50, co odpowiada zmianie potencjału o 0,0052 V. Roztwory takie nazywa się „zrównoważonymi"*, a dodanie do takiego roztworu znacznych ilości utleniacza czy reduktora prowadzi do niewielkich zmian potencjału utleniająco-redukującego. W końcu, gdy układ zawiera prawie wyłącznie postać utlenioną substancji, co odpowiada skrajnej prawej części krzywych na rysunku 79, to potencjał znowu ulega szybkim zmianom. Ilość substancji w postaci zredukowanej jest teraz bardzo mała, a zatem małe jej zmiany odpowiadają dużym zmianom stosunku ilości substancji utlenionej do zredukowanej w roztworze.

Jonizacja wielostopniowa. Gdy metal tworzy dwa jony dodatnie M^{z_1+} i M^{z_2+}, istnieją trzy potencjały normalne układu; oprócz potencjału utleniająco-redukującego układu M^{z_1+}, M^{z_2+} istnieją potencjały elektrod M, M^{z_1+} i M, M^{z_2+}. Oznaczając te potencjały normalne odpowiednio przez $E^0_{2,1}$, E^0_1 i E^0_2 można wyrazić odpowiednio potencjały termodynamiczne poszczególnych reakcji:



$$M = M^{z_1+} + z_1\varepsilon \qquad \Delta G^0_1 = -z_1FE^0_1;$$

$$M = M^{z_2+} + z_2\varepsilon \qquad \Delta G^0_2 = -z_2FE^0_2$$

* Nazwa ta jest równoważna nazwie „buforowy", używanej przy omawianiu elektrody wodorowej (por. str. 482).

i

$$M^{z_1+} = M^{z_2+} + (z_2 - z_1)\varepsilon, \quad \Delta G^0_{1,2} = -(z_2 - z_1) F E^0_{2,1}.$$

Z tych trzech równań wynika, że

$$z_2 E^0_2 - z_1 E^0_1 = (z_2 - z_1) E^0_{2,1},$$

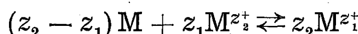
czyli że wszystkie trzy potencjały normalne są zależne od siebie. Znając dwa z tych trzech potencjałów można obliczyć trzeci. Na przykład potencjały normalne Cu, Cu^{++} i Cu^{+}, Cu^{++} wynoszą odpowiednio $E^0_2 = 0{,}340$ i $E^0_{2,1} = 0{,}160$ V w temperaturze 25°C. Ponieważ $z_1 = 1$, a $z_2 = 2$, więc

$$2 \cdot 0{,}340 - E^0_1 = 0{,}160,$$

skąd

$$E^0_1 = 0{,}520 \text{ V}.$$

Gdy metal M styka się z roztworem zawierającym jony M^{z_1+} albo M^{z_2+}, lub ich mieszaniną, to w układzie będzie zachodziła reakcja:



$$(z_2 - z_1) M + z_1 M^{z_2+} \rightleftarrows z_2 M^{z_1+}$$

aż do osiągnięcia stanu równowagi. Z prawa działania mas wynika, że w tych warunkach

$$\frac{a_1^{z_2}}{a_2^{z_1}} = K,$$

gdzie a_1 i a_2 oznaczają odpowiednio aktywności jonów M^{z_1+} i M^{z_2+} w stanie równowagi. Aktywność metalu M w stanie stałym przyjmuje się za równą jedności.

Wartość tej stałej równowagi można obliczyć ze znanych wartości potencjałów normalnych. Można dowieść, chociaż wynika to jasno z rozważań ogólnych, że po osiągnięciu równowagi potencjał metalu M ma tę samą wartość względem obu jonów metalu o różnych stopniach utlenienia M^{z_1+} i M^{z_2+}. Stąd

$$E^0_1 + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_1 = E^0_2 + \frac{RT}{z_2 F} \ln a_2,$$

a więc

$$\ln K = (E^0_2 - E^0_1) \frac{z_1 z_2 F}{RT}. \tag{15}$$

Wykazano poprzednio, że w przypadku układu miedź-jony miedzi

(miedziawe i miedziowe) $E_1^0 = 0,520$, a $E_2^0 = 0,340$ V. Wobec tego w temperaturze 25°C

$$\lg K = -\frac{0,180 \cdot 2}{0,05915} = -6,085,$$

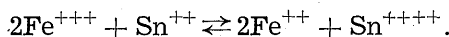
skąd

$$K = \frac{a^2_{Cu^+}}{a_{Cu^{++}}} = 8,22 \cdot 10^{-7}.$$

Jeżeli zatem miedź metaliczna jest w równowadze z roztworem zawierającym jej jony, to stężenie jonów miedziawych będzie o wiele mniejsze od stężenia jonów miedziowych. W przypadku rtęci sytuacja jest odwrotna: E_1^0 układu Hg , Hg_2^{++} wynosi 0,799, a $E_{2,1}^0$ wynosi 0,906 V. Z danych tych wynika, że w stanie równowagi $\frac{a_{Hg_2^{++}}}{a_{Hg^{++}}} = 91$, to znaczy, że stosunek aktywności jonów rtęciawych do aktywności jonów rtęciowych wynosi 91. Stąd wniosek, że w układzie będącym w równowadze z rtęcią metaliczną istnieją przeważnie jony rtęciawe, mimo że znajdują się tam również — chociaż w niewielkich ilościach — jony rtęciowe. Z równania (15) wynika, że stała równowagi dwóch rodzajów jonów danego metalu w jego obecności jest tym większa, im większa jest różnica wartości potencjałów normalnych metalu względem danych jonów. Jony powodujące powstanie potencjału bardziej ujemnego znajdują się w stanie równowagi w nadmiarze (por. str. 299).

Należy zwrócić uwagę na to, że gdyby można było oznaczyć stałą równowagi metodami chemicznymi i gdyby znany był chociaż jeden z potencjałów normalnych danego układu metal-jego jony, to pozostałe dwa potencjały można by obliczyć. Metodę tę zastosowano poprzednio dla miedzi, wykonując jednak obliczenia w kolejności odwrotnej [8].

Równowaga reakcji utleniania i redukcji. Po zmieszaniu dwu odwracalnych układów utleniająco-redukujących ustalą się pewna równowaga, która da się w dużym stopniu określić za pomocą potencjałów normalnych obu układów. Na przykład dla reakcji między układami żelazawo-żelazowym i cynawo-cynowym równowagę można wyrazić następującym równaniem:



$$2Fe^{+++} + Sn^{++} \rightleftarrows 2Fe^{++} + Sn^{++++}.$$

Po ustaleniu równowagi z prawa działania mas wynika

$$K = \left(\frac{a_{Sn^{++++}} \cdot a^2_{Fe^{++}}}{a_{Sn^{++}} \cdot a^2_{Fe^{+++}}}\right)_{równ} \qquad (16)$$

Reakcja powyższa zachodzi podczas przepływu 2 faradayów przez ogniwo



$$\mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{Fe^{++}},\ \mathrm{Fe^{+++}}\,\|\,\mathrm{Sn^{++}},\ \mathrm{Sn^{++++}}\,|\,\mathrm{Pt}.$$

Wynika stąd, że podstawową SEM określa równanie

$$E^0 = \frac{RT}{2F}\ln K = \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{a_{\mathrm{Sn^{++++}}}\cdot a^2_{\mathrm{Fe^{++}}}}{a_{\mathrm{Sn^{++}}}\cdot a^2_{\mathrm{Fe^{+++}}}}\right)_{\text{równ}}, \tag{17}$$

gdzie E^0 jest równe różnicy potencjałów normalnych układów wymienionych

$$E^0 = E^0_{\mathrm{Fe^{++},Fe^{+++}}} - E^0_{\mathrm{Sn^{++},Sn^{++++}}}. \tag{18}$$

Z równań (17) i (18) wynika, że stała równowagi zależy od różnicy potencjałów normalnych układów reagujących z sobą. Gdyby stała równowagi była oznaczona doświadczalnie, to można by obliczyć różnicę potencjałów normalnych tak samo, jak i w przypadku reakcji podstawienia jednego metalu przez drugi (por. str. 301) i odwrotnie, znając różnicę potencjałów normalnych można obliczyć stałą równowagi.

W temperaturze 25°C wartość $E^0_{\mathrm{Fe^{++},Fe^{+++}}}$ wynosi 0,783 V, a wartość $E^0_{\mathrm{Sn^{++},Sn^{++++}}} = 0{,}15$ V. Wobec tego z równań (17) i (18) wynika, że

$$E^0_{\mathrm{Fe^{++},Fe^{+++}}} - E^0_{\mathrm{Sn^{++},Sn^{++++}}} = \frac{RT}{2F}\ln K, \tag{19}$$

$$K = \left(\frac{a_{\mathrm{Sn^{++++}}}\cdot a^2_{\mathrm{Fe^{++}}}}{a_{\mathrm{Sn^{++}}}\cdot a^2_{\mathrm{Fe^{+++}}}}\right)_{\text{równ}} = 0{,}244\cdot 10^{22}.$$

Tak wysoka wartość stałej równowagi oznacza, że w stanie równowagi w mieszaninie jonów żelazawych i żelazowych oraz cynawych i cynowych stężenia (aktywności) jonów żelazowych i cynawych powinny być w porównaniu ze stężeniami (aktywnościami) jonów żelazawych i cynowych wielkościami tak małymi, że można je pominąć. Innymi słowy, po zmieszaniu tych dwóch roztworów (w ilościach równoważnych) reakcja zachodzi w ten sposób, że jony żelazowe są redukowane prawie zupełnie do jonów żelazawych przy jednoczesnym utlenianiu jonów cynawych do cynowych. Korzysta się z tego zjawiska w analizie ilościowej podczas redukcji jonów żelazowych do żelazawych przed ilościowym oznaczeniem za pomocą dwuchromianu.

Podstawiając wyrażenie na K z równania (16) do równania (19), po przekształceniu otrzymamy

$$E^0_{\mathrm{Fe^{++},Fe^{+++}}} + \frac{RT}{F}\ln\frac{(a_{\mathrm{Fe^{+++}}})_{\text{równ}}}{(a_{\mathrm{Fe^{++}}})_{\text{równ}}} = E^0_{\mathrm{Sn^{++},Sn^{++++}}} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{(a_{\mathrm{Sn^{++++}}})_{\text{równ}}}{(a_{\mathrm{Sn^{++}}})_{\text{równ}}}. \tag{20}$$

Lewa strona tego równania przedstawia potencjał układu zawierającego jony żelazawe i żelazowe, a strona prawa — potencjał układu zawierającego jony cynawe i cynowe w stanie równowagi. Gdy warunek ten jest spełniony, potencjał utleniająco-redukujący obu układów powinien być taki sam. Zjawisko to wykorzystano poprzednio w związku z zastosowaniem „pośredników potencjału".

Układy utleniająco-redukujące w chemii analitycznej. Zbadanie wykonanego obliczenia wykazuje, że duża wartość stałej równowagi*, a więc praktycznie zupełne przereagowanie jednego układu z drugim odpowiada dużej wartości potencjałów normalnych tych dwóch układów. Układ o bardziej dodatnim potencjale normalnym (patrz tabl. 53), np. $Pt|Fe^{++}$, Fe^{+++}, w rozpatrzonym wyżej przypadku utlenia układ o mniej dodatnim potencjale normalnym, np. $Pt|Sn^{++}$, Sn^{++++}. Przy tym stopień utlenienia jest tym większy, im większa jest różnica potencjałów normalnych. Wniosek ten można podać w innej postaci: układ o potencjale mniej dodatnim redukuje układ o potencjale bardziej dodatnim, przy czym redukcja jest tym pełniejsza, im dalej dane układy znajdują się od siebie w tablicy potencjałów normalnych. Należy zwrócić uwagę na zjawisko, że w świetle tych wniosków określenia utleniacz i reduktor trzeba uważać za pojęcia względne. Dowolny układ, np. żelazo dwu- i trójwartościowe, będzie redukował układ leżący w tablicy 53 nad nim, np. układ cer trój- i czterowartościowy, a będzie utleniał układ leżący pod nim, np. układ cyna dwu- i czterowartościowa.

Zagadnienie, w jakim stopniu utlenianie lub redukcja jednego układu przez drugi zachodzi ilościowo, jest ważne w związku z miareczkowaniem utleniająco-redukującym w chemii analitycznej. Przyczyną tego, że siarczan cerowy i zakwaszony nadmanganian są tak użytecznymi odczynnikami w analizie objętościowej, są ich wysokie dodatnie potencjały normalne, co stwarza możliwość praktycznie ilościowego utleniania wielu innych układów. Gdyby układ nadmanganianowy miał potencjał normalny, nie różniący się znacznie od potencjału normalnego układu miareczkowanego, to stała równowagi miałaby rząd wielkości równy jedności. W takich warunkach wolny nadmanganian, dostrzegalny dzięki zabarwieniu różowemu, istniałby w roztworze w znacznej ilości jeszcze przed ukończeniem utleniania układu drugiego. Liczby otrzymywane podczas miareczkowania nie miałyby zatem wartości analitycznej. Dla ilościowego przebiegu utlenienia lub redukcji w zakresie dokładności

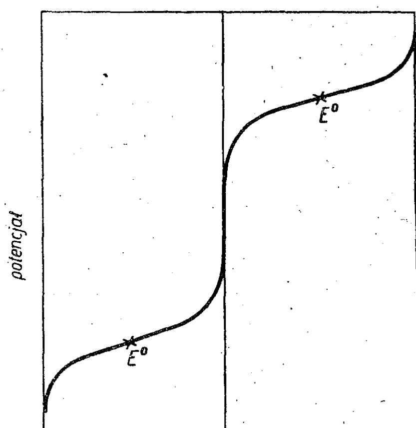
* Gdyby rozpatrywano reakcje w kierunku odwrotnym, to stała równowagi oznaczałaby wielkość odwrotną do przytoczonej i byłaby bardzo mała.

analizy objętościowej punkt końcowy miareczkowania powinien być dostrzegalny, gdy stężenie jednej z postaci jest przynajmniej 10^3 razy większe niż stężenie drugiej postaci, tj. gdy utlenienie lub redukcja wynosi 99,9% lub więcej. Stała równowagi powinna zatem być większa niż 10^6, gdy n jest jednakowe dla obu reagujących układów utleniająco-redukujących, albo 10^9, gdy n dla jednego układu wynosi jedność, a dla drugiego dwa. Na podstawie równań podobnych do równania (19) można łatwo wykazać, że dla ilościowego przereagowania — w sensie analitycznym — dwu układów utleniająco-redukujących ich potencjały normalne powinny się między sobą różnić przynajmniej o 0,35 V przy $n = 1$ dla obu układów albo o 0,26 V, gdy n jednego układu jest równe jedności, a drugiego — dwom, albo o 0,18 V, gdy n dla obu układów jest równe dwom.

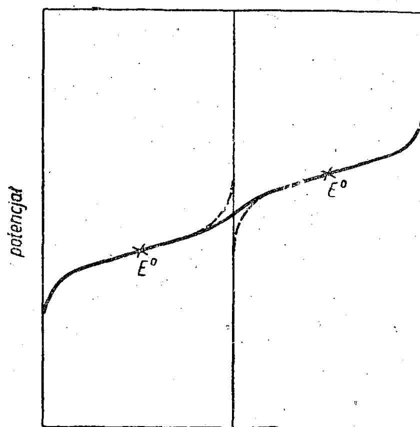
Utleniająco-redukujące miareczkowanie potencjometryczne. Zmianę potencjału podczas przejścia od stanu zupełnie zredukowanego jakiegokolwiek układu do stanu całkowitego utlenienia można wyrazić graficznie krzywą tego typu co krzywe na rysunku 77 i 79. Są to zatem krzywe równoważne krzywym miareczkowania potencjometrycznego. Punkt końcowy miareczkowania charakteryzuje się w każdym przypadku stosunkowo szybką zmianą potencjału. Powstaje zagadnienie, czy można w każdym przypadku wystarczająco dokładnie oznaczyć ten punkt końcowy na drodze pomiaru potencjału jakiejkolwiek elektrody obojętnej (np. platynowej), zanurzonej w układzie miareczkowanym. Odpowiedź na to pytanie można otrzymać na podstawie rozpatrzenia dalszych zmian potencjałów zachodzących po przejściu końcowego punktu miareczkowania. Przed osiągnięciem punktu równoważnikowego o potencjałach decyduje układ miareczkowany, ponieważ istnieje on w nadmiarze, a po przekroczeniu punktu równoważnikowego — układ miareczkujący. Zatem krzywą miareczkowania, wyrażającą zmianę potencjału od jednego punktu skrajnego do drugiego, można otrzymać przez wykreślenie obu krzywych poszczególnych układów i połączenie ich wspólną styczną. Na rysunku 80 i 81 podano dwa przykłady. Na rysunku 80 potencjały normalne, odpowiadające w przybliżeniu punktom środkowym odpowiednich krzywych, są wystarczająco od siebie oddalone. Na rysunku 81 leżą one blisko siebie. Z rysunku 80 widać, że potencjał szybko rośnie w pobliżu końcowego punktu miareczkowania, można zatem dokładnie ustalić jego położenie. Układy więc tego typu szczególnie nadają się do miareczkowania potencjometrycznego. Jeżeli jednak potencjały normalne układu miareczkującego i miareczkowanego są bliskie, to zmiana potencjału w punkcie równoważnikowym nie jest dostatecznie wyraźna i dlatego podczas

takiego miareczkowania nie można oznaczyć dokładnie punktu końcowego.

Trzeba pamiętać, że warunkiem prawidłowego oznaczenia punktu końcowego miareczkowania potencjometrycznego jest jednocześnie warunek ilościowego utlenienia lub redukcji jednego układu przez drugi w zwykłym zakresie dokładności analitycznej. Wynika stąd, że jeżeli potencjały normalne obu reagujących układów są takie, że układy te nadają się do celów analitycznych, to zachodzi w nich taka reakcja, że końcowy



80. Krzywa zmiany potencjału podczas miareczkowania; dokładne wyznaczenie końcowego punktu miareczkowania jest możliwe.



81. Krzywa zmiany potencjału podczas miareczkowania; wyznaczenie końcowego punktu miareczkowania niemożliwe.

punkt miareczkowania można oznaczyć potencjometrycznie z wystarczającą dokładnością. Można zatem przyjąć, że warunkiem koniecznym do wykonania dobrego miareczkowania potencjometrycznego z dokładnością około 0,1% jest warunek minimum różnicy potencjałów normalnych, podany dla różnych typów układów w poprzednim ustępie. Im większa jest różnica, tym dokładniej oczywiście można oznaczyć punkt końcowy.

Podstawy utleniająco-redukującego miareczkowania potencjometrycznego są podobne do metody używanej w reakcjach strącania, z tym tylko wyjątkiem, że elektroda używana podczas miareczkowania potencjometrycznego powinna być z metalu obojętnego. Oznaczenie punktu końcowego metodą graficzną lub za pomocą miareczkowania różnicowego wykonuje się w sposób analogiczny do podanego w rozdziale VII. W literaturze opisano szereg uproszczonych metod miareczkowania potencjometrycznego w układach utleniająco-redukujących.

Potencjał w punkcie równoważnikowym. Ponieważ potencjały obu układów utleniająco-redukujących, biorących udział w miareczkowaniu i oznaczonych indeksami I i II, powinny być równe, wynika stąd, że

$$E = E_{\mathrm{I}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\mathrm{U_I}}{\mathrm{R_I}} = E_{\mathrm{II}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\mathrm{U_{II}}}{\mathrm{R_{II}}}, \tag{21}$$

gdzie E oznacza potencjał mierzony, a E_{I}^0 i E_{II}^0 — odpowiednie potencjały normalne. Rozpatrzmy przypadek, gdy postać zredukowana w układzie I, tj. $\mathrm{R_I}$, jest miareczkowana utlenioną postacią układu II, tj. $\mathrm{U_{II}}$. Podczas miareczkowania zachodzi zatem reakcja

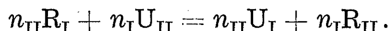


$$\mathrm{R_I} + \mathrm{U_{II}} = \mathrm{U_I} + \mathrm{R_{II}}.$$

W punkcie równoważnikowym są równe nie tylko stężenia $\mathrm{U_I}$ i $\mathrm{R_{II}}$, jak i w dowolnym punkcie miareczkowania, lecz i stężenia $\mathrm{U_{II}}$ i $\mathrm{R_I}$. Stąd $\frac{\mathrm{U_I}}{\mathrm{R_I}}$ jest równe $\frac{\mathrm{R_{II}}}{\mathrm{U_{II}}}$. Podstawiając tę wartość do równania (21) otrzymamy dla $E_{\text{równ}}$, tj. dla wartości potencjału w punkcie równoważnikowym, wyrażenie

$$E_{\text{równ}} = \frac{E_{\mathrm{I}}^0 + E_{\mathrm{II}}^0}{2}.$$

Wynik ten jest słuszny w szczególnym przypadku, gdy w każdym z układów utleniająco-redukujących zachodzi przenoszenie tej samej liczby elektronów, tj. gdy wartość n jest identyczna w obu przypadkach. Jeżeli jednak liczby elektronów są różne, to równanie reakcji zachodzącej między obu układami przybiera postać następującą:



$$n_{\mathrm{II}}\mathrm{R_I} + n_{\mathrm{I}}\mathrm{U_{II}} = n_{\mathrm{II}}\mathrm{U_I} + n_{\mathrm{I}}\mathrm{R_{II}}.$$

Liczby elektronów n_{I} i n_{II} odnoszą się tu odpowiednio do układu I i II. Na podstawie ogólnego rozumowania, przeprowadzonego wyżej, można wykazać, że potencjał w punkcie równoważnikowym wyraża się równaniem następującym:

$$E_{\text{równ}} = \frac{n_{\mathrm{II}} E_{\mathrm{I}}^0 + n_{\mathrm{I}} E_{\mathrm{II}}^0}{n_{\mathrm{I}} + n_{\mathrm{II}}}.$$

Wskaźniki (indykatory) utleniająco-redukujące. Odwracalny wskaźnik utleniająco-redukujący jest substancją lub, mówiąc dokładniej, układem utleniająco-redukującym, mającym w stanie utlenionym i zredukowanym różne zabarwienie (zwykle jest on zabarwiony w jednym, a bezbarwny w drugim stanie). Mieszaniny dwu postaci danej substancji mogą mieć w przypadku różnych względnych ilości rozmaite barwy lub roz-

maitą intensywność zabarwienia, co oczywiście odpowiada różnym potencjałom utleniająco-redukującym. Każda barwa odpowiada zatem określonemu potencjałowi, który zależy od potencjału normalnego układu, a często również i od stężenia jonów wodorowych w roztworze. Po umieszczeniu małej ilości wskaźnika w innym układzie utleniająco-redukującym, wskaźnik ten będzie działał jako pośrednik potencjału i osiągnie stan równowagi, w którym jego potencjał utleniająco-redukujący będzie taki sam, jak układu badanego. Potencjał danego wskaźnika można oznaczyć na podstawie barwy jego roztworu, co pozwala z kolei na oznaczenie potencjału badanego układu.

Ponieważ oko, a nawet specjalne przyrządy mogą stwierdzać zmianę barwy jedynie w określonych granicach, więc każdy z używanych wskaźników może być stosowany jedynie dla pewnego obszaru potencjału. Rozpatrzymy jako przykład prosty przypadek układu wskaźnikowego, którego $n = 1$. Potencjał utleniająco-redukujący w roztworze o stałym stężeniu jonów wodorowych można w przybliżeniu wyrazić wzorem

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{u}{r}.$$

Załóżmy, że granice wartości stosunków stężeń wskaźnika, w których obrębie można odróżnić zmiany barwy, odpowiadają 9% zawartości postaci utlenionej $\left(\text{tj. } \frac{u}{r} = \frac{9}{91} \approx \frac{1}{10}\right)$ na jednym krańcu i 91% zawartości postaci utlenionej $\left(\text{tj. } \frac{u}{r} = \frac{91}{9} \approx 10\right)$ — na drugim. W temperaturze pokojowej zatem granice potencjału, jak wynika z podanego równania, są $E^0 - 0{,}058$ i $E^0 + 0{,}058$. Gdyby n wskaźnika wynosiło 2, to granice wartości potencjału byłyby $E^0 - 0{,}029$ i $E^0 + 0{,}029$. Widać stąd, że wskaźnik utleniająco-redukujący może się nadawać do oznaczania potencjałów nieznanego układu tylko w tym przypadku, gdy wartości tych potencjałów są wystarczająco bliskie potencjału normalnego E^0 wskaźnika. Innymi słowy, wskaźnik utleniająco-redukujący zmienia wyraźnie zabarwienie tylko w pobliżu swego potencjału normalnego w roztworze o danym stężeniu jonów wodorowych. Aby objąć znaczniejszy obszar potencjałów, należy rozporządzać szeregiem wskaźników o różnych potencjałach normalnych.

Wskaźniki dla układów biologicznych [9]. Zbadano wiele substancji wykazujących własności potrzebne do zastosowania ich jako wskaźników utleniająco-redukujących. Prace te wykazały, że wygodnie jest przeprowadzić ich podział na dwie grupy: wskaźniki o stosunkowo niskim potencjale, np. od $-0{,}5$ do $+0{,}3$ V w roztworach obojętnych, które są szcze-

gólnie dogodne do badania układów biologicznych, oraz wskaźniki o bardziej dodatnim potencjale normalnym, używane w analizie objętościowej. Większość związków proponowanych jako wskaźniki utleniająco-redukujące do celów biologicznych jest równocześnie wskaźnikami *pH* i ma różne zabarwienie w roztworach kwaśnych i alkalicznych. Mają one często zabarwienie czerwono-brunatne w środowisku kwaśnym, tj. w przypadku dużych stężeń jonów wodorowych, a niebieskie w roztworach alkalicznych, tj. w przypadku niskich stężeń jonów wodorowych. Ponieważ barwa pierwsza jest mniej intensywna niż druga, wygodniej jest używać wskaźników w postaci odpowiadającej barwie niebieskiej. W układach biologicznych zwykle niemożliwe jest zmienianie stężenia jonów wodorowych poza obszar w pobliżu $pH = 7$* i dlatego potrzebne są wskaźniki z grupami stosunkowo silnie kwasowymi lub słabo zasadowymi, wykazujące zabarwienie alkaliczne w roztworach o stosunkowo dużym stężeniu jonów wodorowych (patrz rozdz. X). Dużą liczbę takich wskaźników otrzymał syntetycznie Clark i jego współpracownicy przez wprowadzenie atomów chlorowców do jednej z grup fenolowych fenoloindofenolu (np. 2,6-dwuchlorofenoloindofenolu). Oprócz związków tego typu innymi wskaźnikami do badań biologicznych są indaminy, np. zieleń Bindschedlera oraz błękit toluilenowy; tiazyny, np. fiolet Lautha i błękit metylenowy; oksazyny, np. błękit krezylowy i etylowy błękit Capri i w końcu różne sulfokwasy indyga, safraniny i rozinduliny. Ciekawą grupę wskaźników stanowią tzw. wiologeny, wprowadzone przez Michaelisa; są to chlorki N,N'-dwupodstawionych-4,4-dwupirydylu. Są one dość intensywnie zabarwione w stanie zredukowanym i mają najbardziej ujemny potencjał normalny ze wszystkich znanych wskaźników. W tablicy 54 podano szereg typowych wskaźników utleniająco-redukujących używanych w badaniach biologicznych. Podano również ich potencjały normalne ($E^{0\prime}$) w roztworach o $pH = 7$; potencjały te oznaczono na podstawie pomiarów bezpośrednich. Można zauważyć, że obejmują one prawie cały obszar potencjałów od +0,3 do −0,45 V jedynie z małymi lukami.

W badaniach biologicznych rzadko udaje się oznaczyć potencjał na podstawie zabarwienia dodanego wskaźnika, chociaż teoretycznie jest to możliwe, ponieważ wskaźniki te w istocie mają jeden rodzaj zabarwienia. Dlatego w większości przypadków postępuje się w sposób następujący: pobiera się szereg próbek roztworu badanego, dodaje do nich rozmaitych wskaźników i obserwuje się, który z nich ulega redukcji. Gdy jeden z nich ulega odbarwieniu, a drugi nie, to potencjał roztworu leży między

---

* *pH* i jego znaczenie omówiono w rozdziale X oraz na str. 344.

potencjałami normalnymi danych dwóch wskaźników w roztworach o stężeniu jonów wodorowych, odpowiadającym *pH* roztworu. Można również pracować ze wskaźnikami w postaci zredukowanej i obserwować ich utlenienie. Wskaźników używa się często jako „pośredników" przy-

Tablica 54

Wskaźniki utleniająco-redukujące do badań biologicznych

Wskaźnik	$E^{0'}$
Fenolo-m-sulfonian indo-2,6-dwubromofenolu	0,273
m-Bromofenoloindofenol	0,248
2,6-Dwuchlorofenoloindofenol	0,217
2,6-Dwuchlorofenoloindo-o-krezol	0,181
2,6-Dwubromofenoloindogwajakol	0,159
Błękit toluylenowy	0,115
„ krezylowy	0,047
„ metylenowy	0,011
Czterosulfoindygo	— 0,046
Błękit etylowy Capri	— 0,072
Trójsulfoindygo	— 0,081
Dwusulfoindygo	— 0,125
Fiolet krezylowy	— 0,173
Fenosafranina	— 0,252
Czterometylofenosafranina	— 0,273
Szkarłat rozindulinowy	— 0,296
Czerwień obojętna	— 0,325
Rozindon sulfonowany	— 0,380
Wiologen metylowy	— 0,445

śpieszających ustalenie się potencjału w roztworach, w których równowaga z elektrodą jest osiągana powoli; potencjał ich mierzy się wtedy elektrometrycznie.

Stosując wskaźnik utleniająco-redukujący należy zwrócić uwagę, aby roztwór, do którego się go wprowadza, był dobrze zrównoważony (patrz str. 330), tak aby podczas utleniania lub redukcji wskaźnika stosunek postaci utlenionej do postaci zredukowanej badanego układu nie ulegał znacznym zmianom. Ilość dodawanego wskaźnika powinna być oczywiście stosunkowo mała.

Wskaźniki do analizy objętościowej. Opisane wyżej wskaźniki są często zbyt nietrwałe i nie można ich używać w analizie objętościowej, a poza tym barwa ich ulega jedynie nieznacznej zmianie w roztworze kwaśnym. Jednakże dobór odpowiednich wskaźników do oznaczania punktów końcowych podczas miareczkowania utleniająco-redukującego jest, pod pewnym względem, prostszy niż dobór serii wskaźników, obejmujących

szeroki zakres potencjałów. Uprzednio wykazano, że jeżeli dwa układy utleniająco-redukujące reagują z sobą w dostatecznym stopniu „ilościowo“, aby można je było użyć do celów analitycznych, to w pobliżu punktu równoważnikowego potencjał układu (por. rys. 80) zmienia się dość znacznie. W przypadku idealnym potencjał normalny wskaźnika powinien być równy potencjałowi punktu równoważnikowego miareczkowania. W praktyce jednak wystarcza, aby pierwszy z nich znajdował się gdziekolwiek w obszarze nagłej zmiany potencjału układu miareczkowanego. Wtedy w chwili osiągnięcia punktu końcowego miareczkowania i nagłej zmiany potencjału utleniająco-redukującego następuje ostra zmiana barwy układu wskaźnikowego. Jeżeli potencjał normalny wskaźnika leży poniżej lub powyżej obszaru, odpowiadającego punktowi przegięcia krzywej potencjału, to zmiana zabarwienia nastąpi albo przed, albo po przekroczeniu punktu równoważnikowego i w każdym przypadku będzie raczej stopniowa niż ostra. Dlatego wskaźniki takie nie nadają się do miareczkowania danego układu. Jak wykazano (patrz str. 335), aby dwa układy reagowały ze sobą w stopniu wystarczającym do celów analitycznych, ich potencjały normalne powinny różnić się przynajmniej o 0,3 V. A więc potencjał normalny odpowiedniego wskaźnika powinien leżeć o około 0,15 V niżej od potencjału jednego układu i o 0,15 V wyżej od potencjału układu drugiego. Ponieważ jednak najważniejsze z utleniaczy stosowanych w analizie objętościowej mają wysoki potencjał dodatni, więc dla większości zastosowań wystarcza stosunkowo niewielka liczba wskaźników.

Zainteresowanie wskaźnikami do miareczkowania utleniająco-redukującego powstało wskutek odkrycia, że znaną zmianę barwy dwufenyloaminy spowodowaną utlenieniem można wykorzystać do oznaczenia końcowego punktu miareczkowania żelaza dwuwartościowego dwuchromianem w roztworze kwaśnym. Dwufenyloamina (najlepiej w postaci rozpuszczalnego sulfokwasu) ulega najpierw nieodwracalnemu utlenieniu do dwufenylobenzydyny i związek ten wraz z produktem utlenienia (fioletem dwufenyloaminowym) jest właściwym wskaźnikiem [10].

Potencjał normalny danego układu wskaźnikowego nie jest znany dokładnie, lecz doświadczenia wykazały, że w roztworach niezbyt kwaśnych zmiana roztworu bezbarwnego na fioletowy (z możliwym przejściowym zabarwieniem zielonym) zachodzi przy potencjale około 0,75 V. Potencjał normalny układu Fe^{++}, Fe^{+++} wynosi 0,78 V, a układu $Cr_2O_7^{--}$, Cr^{+++} w środowisku kwaśnym — około 1,2 V. Zatem wskaźnik nadający się do danego miareczkowania powinien mieć potencjał normalny około 0,95 V. Można stąd wywnioskować, że dwufenyloamina jest niezbyt właściwym wskaźnikiem do miareczkowania żelaza dwuwartościowego

dwuchromianem w roztworze kwaśnym. Tak jest rzeczywiście podczas miareczkowania zwykłych soli żelaza dwuwartościowego. W praktyce jednak podczas miareczkowania dodaje się kwasu fosforowego lub roztworu fluorku; substancje te tworzą z jonami żelazowymi jony zespolone, co prowadzi do obniżenia efektywnego potencjału normalnego układu żelazawo-żelazowego do około 0,5 V. Zmiana potencjału w pobliżu końcowego punktu miareczkowania w takim przypadku wyniesie 0,6 do 1,1 V, a zatem dwufenyloamina zmieniająca swoje zabarwienie w pobliżu 0,76 V będzie wskaźnikiem właściwym.

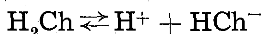
Siarczan cerowy $Ce(SO_4)_4$ jest cennym utleniaczem, którego zastosowanie w analizie objętościowej było ograniczone tym, że oznaczenie punktu końcowego miareczkowania możliwe było jedynie potencjometrycznie. Obecnie jednak znany jest szereg wskaźników, pozwalających na przeprowadzenie bezpośredniego miareczkowania roztworem siarczanu cerowego. Jednym z najciekawszych i najwygodniejszych jest związek zespolony, siarczan żelazawo-o-fenantrolinowy, tj. $Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{++}$, łącznie z odpowiednim zespolonym kationem żelazowym, tj. $Fe(C_{12}H_8N\ )_3^{+++}$; tworzą one układ utleniająco-redukujący. Postać zredukowana ma intensywne czerwone zabarwienie, a utleniona — stosunkowo słabą barwę niebieską; w pobliżu potencjału normalnego tego układu, leżącego około 1,1 V, występuje ostra zmiana zabarwienia [11]. Wysoki potencjał wskaźnika pozwala na zastosowanie go do miareczkowania jonów żelazawych bez dodatku kwasu fosforowego lub jonów fluorowych. Wskaźnika tego używa się do miareczkowania siarczanem cerowym, kwaśnym roztworem dwuchromianu oraz bardzo rozcieńczonym roztworem nadmanganianu, gdy własne zabarwienie nadmanganianu jest zbyt słabe, aby mogło służyć jako wskaźnik.

Drugim wskaźnikiem mającym wysoki potencjał normalny jest kwas fenyloantranilowy. Jest to pochodna dwufenyloaminy, której zabarwienie ulega zmianie w pobliżu 1,08 V. Poleca się go do miareczkowania siarczanem cerowym [12].

Jak widać, znamy obecnie szereg dobrych wskaźników do miareczkowania w układach zawierających mocne utleniacze. Jednak w przypadku reduktorów, np. soli tytanawych, sytuacja przedstawia się mniej zadowalająco. Potencjał normalny układu: tytan trój-czterowartościowy wynosi około 0,05 V. Wskaźnik powinien zatem zmieniać zabarwienie przy potencjale 0,2 V lub bardziej dodatnim. Jedyną ze znanych dotychczas substancji odpowiednich do tego celu jest błękit metylowy, zmieniający zabarwienie w kwaśnym roztworze w pobliżu 0,3 V.

Układy chinon-hydrochinon. W krótkim omówieniu układów chinon-hydrochinon na str. 318 nie brano pod uwagę dysocjacji hydrochinonu

jako kwasu. Jednak w roztworach alkalicznych taka dysocjacja zachodzi i wywiera znaczny wpływ na potencjał utleniająco-redukujący układu. Hydrochinon i każda z jego podstawionych pochodnych może reagować jako kwas dwuzasadowy. Dysocjuje on w dwu stopniach, a mianowicie



$$H_2Ch \rightleftarrows H^+ + HCh^-$$

oraz



$$HCh^- \rightleftarrows H^+ + Ch^{--};$$

jego stałe dysocjacji, odpowiadające tym dwom równowagom (por. str. 374) można przedstawić następująco:

$$K_1 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCh^-}}{a_{H_2Ch}} \quad \text{i} \quad K_2 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{Ch^{--}}}{a_{HCh^-}}.$$

Hydrochinon zatem istnieje w roztworze częściowo w postaci niezdysocjowanego H_2Ch i częściowo w postaci jonów HCh^- i Ch^{--}, powstających z dwustopniowej jonizacji. Całkowite stężenie stechiometryczne h hydrochinonu jest równe sumie stężeń tych trzech postaci:

$$h = c_{H_2Ch} + c_{HCh^-} + c_{Ch^{--}}.$$

Po podstawieniu wartości c_{HCh^-} i $c_{Ch^{--}}$ otrzymanych z wyrażenia dla K_1 i K_2 do tego równania i przyjęciu (dla uproszczenia), że współczynniki aktywności H_2Ch, HCh^- i Ch^{--} są równe jedności, otrzymamy

$$h = c_{H_2Ch} + \frac{c_{H_2Ch}}{a_{H^+}} k_1 + \frac{c_{H_2Ch}}{a^2_{H^+}} k_1 k_2,$$

skąd

$$c_{H_2Ch} = \frac{h a^2_{H^+}}{a^2_{H^+} + k_1 a_{H^+} + k_1 k_2}. \tag{22}$$

Dla podkreślenia, że nie uwzględniono współczynników aktywności, stałe K_1 i K_2 zastąpiono stałymi k_1 i k_2, które są równe tamtym stałym w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim. Jeżeli q oznacza stężenie chinonu, który można uważać za substancję obojętną, nie mającą ani własności kwaśnych, ani alkalicznych, to potencjał utleniająco-redukujący zgodnie z równaniem (4) można przedstawić następująco:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Ch}}{a_{H_2Ch}} + \frac{RT}{2F} \ln a^2_{H^+} \tag{23}$$

albo

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{q}{c_{H_2Ch}} + \frac{RT}{2F} \ln a^2_{H^+} \quad (c_{Ch} = q), \tag{24}$$

jeżeli przyjmiemy, że stosunek aktywności Ch i H_2Ch jest równy stosunkowi ich stężeń. Po podstawieniu wartości c_{H_2Ch} z równania (22) do równania (24) otrzymamy

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{q}{h} + \frac{RT}{2F} \ln (a^2_{H^+} + k_1 a_{H^+} + k_1 k_2). \quad (25)$$

Gdy k_1 i k_2 są małe, to wyrazy $k_1 a_{H^+}$ i $k_1 k_2$ w porównaniu z wyrazem $a^2_{H^+}$ można pominąć i równanie (25) przybierze następującą, powszechnie stosowaną postać:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{q}{h} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}, \quad (26)$$

gdzie q i h wyrażają stężenia sumaryczne obu składników. Równanie to ma postać najczęściej używaną dla wyrażenia potencjału układu chinon-hydrochinon.

Zgodnie z równaniem (26) zmiana potencjału utleniająco-redukującego w zależności od zmiany stężenia jonów wodorowych ma stosunkowo prosty charakter. Jeżeli jednak stałe dysocjacji kwasowej k_1 i k_2 hydrochinonu nie są wielkościami zbyt małymi, to należy stosować równanie (25), co powoduje pewne komplikacje. Metoda badania tego zagadnienia opiera się na tym, że utrzymuje się stałą wartość stosunku $\frac{q}{h}$, a więc skład stechiometryczny mieszaniny chinon-hydrochinon pozostawia się bez zmiany, natomiast zmienia się stężenie jonów wodorowych. W tym celu równania określające potencjał elektrody różniczkuje się względem $-\lg a_{H^+}$; wielkość ta jest wygodną do stosowania funkcją stężenia jonów wodorowych, oznacza się ją symbolem pH, nosi ona nazwę *wykładnika jonów wodorowych.* Różniczkując zatem równanie (25) otrzymamy

$$-\frac{dE}{d \lg a_{H^+}} = \frac{dE}{d(pH)} = -2{,}303 \frac{RT}{2F} \cdot \frac{2a^2_{H^+} + k_1 a_{H^+}}{a^2_{H^+} + k_1 a_{H^+} + k_1 k_2}; \quad (27)$$

równanie to jest słuszne dla całego zakresu pH. Jeżeli a_{H^+} jest duże w porównaniu z k_1 i k_2, np. w roztworach stosunkowo kwaśnych, to równanie (27) przekształca się w następujący sposób:

$$\frac{dE}{d(pH)} = -2{,}303 \frac{RT}{F}, \text{ gdy } a_{H^+} \gg k_1 > k_2. \quad (28)$$

Równanie to można wyprowadzić również bezpośrednio z równania (26).

Jeżeli jednak k_1 jest o wiele większe niż a_{H^+}, a ta wielkość z kolei jest o wiele większa od k_2, to można pominąć w równaniu (27) wyraz

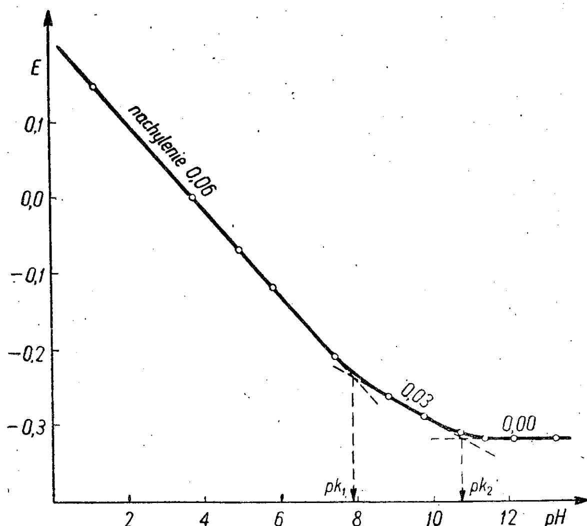
$2a^2_{H^+}$ w liczniku oraz $a^2_{H^+}$ i $k_1 k_2$ — w mianowniku. Otrzymamy wtedy następującą zależność:

$$\frac{dE}{d(pH)} = -2{,}303\frac{RT}{2F}, \text{ gdy } k_1 \gg a_{H^+} > k_2. \quad (29)$$

Wreszcie gdy a_{H^+} jest bardzo małe, np. w roztworach alkalicznych, to oba wyrazy w liczniku równania (27) można pominąć i wtedy

$$\frac{dE}{d(pH)} = 0, \text{ gdy } k_1 > k_2 \gg a_{H^+}. \quad (30)$$

Nachylenie krzywej, wyrażającej zależność potencjału utleniająco-redukującego (w przypadku stałej wartości stosunku ilości chinonu do hydrochinonu) od pH, tj. od $-\lg a_{H^+}$, ulega zmianom, jak to przedstawia rysunek 82; temperatura wynosi 30°C i nachylenie odcinków krzywej,



82. Zależność potencjału układu chinon-hydrochinon (sulfonowanego antrachinonu) od pH.

odpowiadających równaniom (28), (29) i (30) wynosi odpowiednio $-0{,}060$, $-0{,}030$ i 0. Położenie i długość odcinka przejściowego o nachyleniu $-0{,}030$ zależy od rzeczywistych wartości stałych dysocjacji k_1 i k_2 i od ich stosunku. Wynika to z rozpatrzenia warunków, w których a_{H^+} jest równe odpowiednio k_1 i k_2.

Jeżeli a_{H^+} w równaniu (27) przyjąć za równe k_1, to

$$\frac{dE}{d(pH)} = -2{,}303\frac{RT}{2F}\cdot\frac{3k_1}{2k_1+k_2}, \text{ gdy } a_{H^+} = k_1,$$

a ponieważ k_2 jest zazwyczaj znacznie mniejsze niż k_1, więc wyrażenie to w temperaturze 30°C przybierze postać

$$\frac{dE}{d(pH)} = -2{,}303\frac{RT}{2F}\cdot\frac{3}{2} = -0{,}045\,.$$

Jeżeli zatem aktywność jonów wodorowych a_{H^+} jest równa stałej dysocjacji kwasowej k_1, tj. pH jest równe $-\lg k_1$ (wielkość tę oznacza się przez pk_1), to nachylenie krzywej wyrażającej zależność potencjału od pH ma wartość średnią między $-0{,}060$ i $-0{,}030$. Nachylenie to odpowiada pewnemu punktowi na pierwszym załamaniu krzywej na rysunku 82; nachylenie wynoszące dokładnie $-0{,}045$ można znaleźć jako punkt przecięcia dwóch prostych o nachyleniu $-0{,}060$ i $-0{,}030$, co pokazano na rysunku. W punkcie tym pH jest właśnie równe pk_1.

W celu znalezienia nachylenia krzywej, wyrażającej zależność między potencjałem i pH, gdy a_{H^+} jest równe k_2, tj. gdy pH jest równe pk_2, zastąpimy w równaniu (27) wielkość a_{H^+} przez k_2; stąd

$$\frac{dE}{d(pH)} = -2{,}303\frac{RT}{2F}\cdot\frac{2k_2+k_1}{k_2+2k_1},\ \text{gdyż}\ a_{H^+} = k_2\,,$$

ponieważ jednak wartość k_2 jest przeważnie znacznie mniejsza od k_1, więc w temperaturze 30°C

$$\frac{dE}{d(pH)} = -2{,}303\frac{RT}{2F}\cdot\frac{1}{2} = -0{,}015\,.$$

pH zatem jest równe pk_2 w punkcie, w którym nachylenie krzywej wyrażającej zależność potencjału od pH leży pośrodku między $-0{,}03$ i 0; wartość pH można znaleźć przez przedłużenie linii o nachyleniu $-0{,}03$ i 0 aż do przecięcia, jak to pokazano na rysunku 82. Badanie krzywej zależności potencjału od pH prowadzi zatem do wartości pk_1 i pk_2, równych odpowiednio 7,9 i 10,6 dla kwasowej dysocjacji danego hydrochinonu w temperaturze 30°C.

Rozpatrzony tu przykład jest stosunkowo prosty, często spotykamy się z obrazem bardziej złożonym; możliwe jest istnienie postaci zredukowanej, mającej więcej niż dwa stopnie dysocjacji kwasowej, a oprócz tego postać utleniona może wykazywać również dwa lub więcej stopni dysocjacji. Może zachodzić również dysocjacja zasadowa, jednak przypadek ten można rozpatrywać jako równoważny dysocjacji kwasowej (por. str. 426). Metoda rozumowania, przytoczona wyżej, stosuje się do dowolnego przypadku niezależnie od tego, jak jest on skomplikowany. W celu uproszczenia analizy krzywych potencjał-pH układów utleniająco-

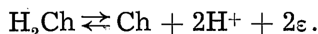
-redukujących o stałym składzie stechiometrycznym sformułowano następujące ogólne reguły [13]:

1. Każde załamanie krzywej odpowiada określonej stałej dysocjacji kwasowej. Jeżeli krzywa przebiega bardziej stromo w miarę wzrostu *pH*, tj. w miarę jak roztwór staje się bardziej alkaliczny, oznacza to, że dysocjuje postać utleniona; gdy krzywa staje się bardziej płaska, oznacza to, że dysocjuje postać zredukowana (por. rys. 82).

2. Przecięcie sąsiadujących prostych odcinków krzywej następuje wtedy, gdy *pH* jest równe *pk* dla danej stałej dysocjacji, powodującej to załamanie.

3. Każda stała dysocjacji zmienia nachylenie krzywej o $2{,}303 \frac{RT}{nF}$ V na jednostkę *pH* (*n* oznacza różnicę liczby elektronów między postacią utlenioną i zredukowaną).

Dwustopniowe utlenianie i redukcja. Chinon całkowicie utleniony różni się od całkowicie zredukowanego, tj. od hydrochinonu, dwoma atomami wodoru. Przejście zatem z jednego stanu do drugiego jest związane z jednostopniowo zachodzącym pobraniem lub oddaniem odpowiednio 2 elektronów i 2 protonów:



$$H_2Ch \rightleftarrows Ch + 2H^+ + 2\varepsilon .$$

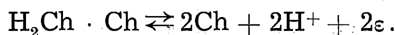
Z badań chemicznych wiadomo jednak, że w wielu przypadkach między hydrochinonem H_2Ch i chinonem Ch występuje etap przejściowy; może to być merichinon, który można rozpatrywać jako związek dwucząsteczkowy $Ch \cdot H_2Ch$, lub semichinon HCh. Semichinon jest rzeczywiście związkiem przejściowym o ciężarze cząsteczkowym rzędu ciężaru chinonu, a nie dwukrotnie większym jak w przypadku merichinonu. M i c h a e l i s i E l e m a [14] niezależnie od siebie zbadali możliwość dwustopniowego utleniania i redukcji związków chinoidowych; każdy ze stopni związany jest z przejściem jednego elektronu ($n = 1$), czemu towarzyszy tworzenie się semielinonu jako produktu pośredniego. Jeżeli oba etapy procesu utleniania-redukcji nie nakładają się wzajemnie, to pomiary SEM pozwalają łatwo rozróżnić, czy jako produkt pośredni powstaje meri-, czy semichinon.

W przypadku powstawania merichinonu poszczególne stadia utleniania-redukcji można przedstawić następująco:



$$2H_2Ch \rightleftarrows H_2Ch \cdot Ch + 2H^+ + 2\varepsilon$$

i



$$H_2Ch \cdot Ch \rightleftarrows 2Ch + 2H^+ + 2\varepsilon .$$

Oznaczając przez E_1 potencjał normalny pierwszego etapu dla określonego stężenia jonów wodorowych, otrzymamy następującą zależność:

$$E = E_1 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(H_2Ch \cdot Ch)}{(H_2Ch)^2}, \tag{31}$$

gdzie wielkości w nawiasach oznaczają aktywności odpowiednich postaci chinonu. Jeżeli początkowa ilość postaci zredukowanej w danym roztworze wynosiła a i do roztworu dodano x równoważników mocnego utleniacza, to powstaje $\frac{x}{2}$ moli Ch, które łącząc się równoważną ilością H_2Ch tworzą $\frac{x}{2}$ moli merichinonu $H_2Ch \cdot Ch$; $a - x$ moli H_2Ch pozostają bez zmiany. Wynika stąd, że jeżeli pominiemy współczynniki aktywności, to równanie (31) dla roztworu o objętości v przybierze następującą postać:

$$E = E_1 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\frac{x}{2v}}{\frac{(a-x)^2}{v^2}} =$$

$$= E_1 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{x}{(a-x)^2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{v}{2}. \tag{32}$$

Potencjał zależy więc od objętości roztworu; stąd położenie krzywej, wyrażającej potencjał utleniająco-redukujący podczas miareczkowania H_2Ch mocnym utleniaczem, ulega zmianie w miarę zmiany stężenia roztworu. W przypadku stałej objętości roztworu równanie (32) przybierze postać

$$E = E_1' + \frac{RT}{2F} \ln x - \frac{RT}{F} \ln (a - x);$$

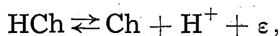
oznacza to, że w początkowym etapie utleniania, tj. gdy x jest małe, ostatni wyraz prawej strony równania można traktować jako wielkość stałą i wtedy nachylenie krzywej powinno odpowiadać procesowi, w którym biorą udział 2 elektrony, tj. $n = 2$. W końcowym etapie natomiast o potencjale decyduje głównie wyraz ostatni i nachylenie krzywej jest równe nachyleniu w przypadku procesu jednoelektronowego, tj. n praktycznie jest równe 1.

Jeżeli powstaje prawdziwy semichinon, to dwa etapy utleniania-redukcji są następujące:



$$H_2Ch \rightleftarrows HCh + H^+ + \varepsilon$$

i



$$HCh \rightleftarrows Ch + H^+ + \varepsilon,$$

a gdy stężenie jonów wodorowych jest określone,

$$E = E_1 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(\mathrm{HCh})}{(\mathrm{H_2Ch})} = E_1 + \frac{RT}{F} \ln \frac{x}{a-x}. \qquad (33)$$

Jak widać, wartość potencjału zależy od stosunku x do $a - x$, a nie zależy od rzeczywistego stężenia roztworu. Zatem położenie krzywej miareczkowania nie zależy od objętości roztworu. Z równania (33) wynika również, że nachylenie krzywej na całej długości jest takie samo i odpowiada procesowi związanemu z przejściem jednego elektronu, tj. $n = 1$.

Jeżeli zatem można wystarczająco dobrze rozróżnić oba etapy utleniania, to można doskonale odróżnić powstawanie merichinonu od powstawania semichinonu. W pierwszym przypadku położenie krzywej miareczkowania zależy od objętości roztworu, krzywa jest niesymetryczna, przy czym początek jej odpowiada $n = 2$, a koniec $n = 1$. Jeżeli jednak powstaje semichinon, to krzywa będzie symetryczna i $n = 1$ na całej długości, a położenie jej nie ulegnie zmianie podczas zmiany całkowitej objętości roztworu. Dokładne badania wykazały, że wiele układów utleniająco-redukujących tego typu wykazuje charakterystyczne cechy powstawania semichinonu; w ten sposób stwierdzono, że jest to słuszne dla α-oksyfenazyny i pewnych jej pochodnych oraz dla szeregu pochodnych antrachinonu.

Stała równowagi reakcji powstawania semichinonu. W poprzednich rozważaniach założono, że oba etapy utleniania są zupełnie odmienne. Jeżeli tak nie jest, to cały układ zachowuje się jakby zachodził w nim jeden proces związany z przejściem 2 elektronów, co ilustruje rysunek 77. Tworzenie semichinoidowych produktów pośrednich w reakcjach utleniania i redukcji jest bardzo ciekawe i w związku z tym opracowano specjalne metody badania układów, w których oba te etapy mogą się nakładać lub nie nakładają się zupełnie. Szczegółowe rozważania są nieco skomplikowane i dlatego podamy tu tylko ogólny przebieg rozumowania [15].

Jeżeli R oznacza postać zupełnie zredukowaną H_2Ch, S — semichinon HCh, a T — całkowicie utlenioną postać Ch, to równowagi elektrochemiczne w przypadku stałego stężenia jonów wodorowych będą odpowiadały wzorom:



$$\mathrm{R} \rightleftarrows \mathrm{S} + \varepsilon \quad \text{i} \quad \mathrm{S} \rightleftarrows \mathrm{T} + \varepsilon,$$

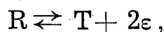
a jeżeli r, s i t oznaczają stężenia tych trzech postaci, to

$$E = E_1 + \frac{RT}{F} \ln \frac{s}{r} \qquad (34)$$

i

$$E = E_2 + \frac{RT}{F} \ln \frac{t}{s} \tag{35}$$

odpowiednio dla pierwszego i drugiego etapu; E_1 i E_2 oznaczają potencjały normalne w tych etapach. Potencjał można wyrazić również wzorem opartym na równowadze między stanem początkowym i końcowym, tj.



$$R \rightleftarrows T + 2\varepsilon,$$

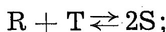
wtedy

$$E = E_m + \frac{RT}{2F} \ln \frac{t}{r}, \tag{36}$$

gdzie E_m oznacza zwykły potencjał normalny układu jako całości o pewnym określonym stężeniu jonów wodorowych. Z równań (34), (35) i (36) wynika, że

$$E_m = \frac{1}{2}(E_1 + E_2),$$

a ponieważ E_1 i E_2 odpowiadają punktom środkowym pierwszej i drugiej połowy krzywych miareczkowania, tj. punktom, w których $\frac{s}{r}$ i $\frac{t}{s}$ są odpowiednio równe jedności, E_m przedstawia potencjał odpowiadający punktowi środkowemu całej krzywej miareczkowania. Oprócz równowagi elektrochemicznej istnieje również czysto chemiczna równowaga między R, S i T, a mianowicie:



$$R + T \rightleftarrows 2S;$$

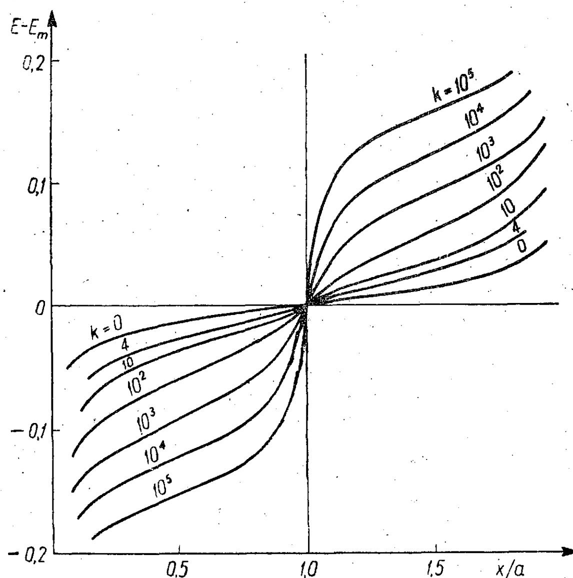
stosując w przybliżonej formie prawo działania mas otrzymamy

$$k = \frac{s^2}{rt},$$

gdzie k nosi nazwę *stałej powstawania semichinonu.*

Jeżeli a oznacza początkową ilość postaci zredukowanej H_2Ch, którą poddajemy miareczkowaniu, i jeżeli dodano x równoważników mocnego utleniacza, to $\frac{x}{a}$ jest równe jedności w środku całej krzywej miareczkowania, a dwom — pod koniec miareczkowania. Korzystając z podanych wyżej zależności można wyprowadzić nieco skomplikowane równanie, określające zależność $E - E_m$ od $\frac{x}{a}$ podczas miareczkowania, dla do-

wolnej wartości k — stałej równowagi reakcji powstawania semichinonu. Szereg wyników otrzymanych w ten sposób podano na rysunku 83. Dopóki k jest małe, krzywa miareczkowania wykazuje na całej swej długości kształt zwykłych krzywych dla układu utleniająco-redukującego z przeniesieniem 2 elektronów, bez załamania w punkcie środkowym,



83. Krzywe miareczkowania potencjometrycznego układu chinon-hydrochinon w przypadku przejściowego powstawania semichinonu.

gdzie $\frac{x}{a} = 1$. Gdy k ma większe wartości, nachylenie krzywej wzrasta i odpowiada procesowi związanemu z przeniesieniem 1 elektronu; gdy wartość k leży między 4 i 16, nachylenie odpowiada już układowi o $n=1$, jednak w środku krzywej nie ma jeszcze załamania. Często jednak obecność semichinonu można zauważyć już w tych przypadkach dzięki zmianie barwy, różniącej się od zabarwienia postaci całkowicie utlenionej i całkowicie zredukowanej. Jeżeli stała powstawania semichinonu przekracza 16, to w punkcie środkowym pojawia się załamanie; staje się ono ostrzejsze w miarę wzrostu k. Stwierdzenie powstawania semichinonu na podstawie kształtu krzywej miareczkowania jest możliwe zatem tylko wtedy, gdy stała powstawania semichinonu jest duża.

Jeżeli podczas miareczkowania danego układu prowadzi się pomiary utleniania-redukcji, to można oznaczyć stałą równowagi reakcji powstawania semichinonu w tym układzie, stosując równania, z których obliczo-

no wartości podane na rysunku 83. W ten sposób można wyznaczyć również potencjały normalne E_1, E_2 i E_m, odpowiadające określonemu stężeniu jonów wodorowych w badanym roztworze.

Wpływ stężenia jonów wodorowych. Wartości E_1, E_2 i E_m zależą od *pH* roztworu. Ponieważ postacie R, S i T mogą mieć własności kwasowe lub zasadowe, więc nachylenie krzywych, wyrażających zależność trzech odpowiednich potencjałów normalnych od *pH*, może ulegać zmianie w różnych punktach i krzywe te mogą się wzajemnie przecinać. Układ, w którym E_2 jest większe od E_1 w roztworach o tej samej wartości *pH* (stała powstawania semichinonu jest duża), może w przypadku innego *pH* zachowywać się odwrotnie, tj. E_1 może być większe od E_2; semichinon powstaje wtedy w niewielkiej ilości. Jest zatem jasne, że chociaż dany układ może wykazywać wyraźne powstawanie semichinonu w roztworze o pewnym *pH*, to w przypadkach innego stężenia jonów wodorowych można jego obecności nie stwierdzić.

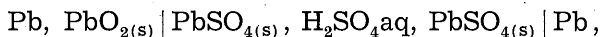
Akumulatory [16] **(ogniwa drugiego rodzaju).** Jeżeli przez ogniwo elektrolityczne przepływa prąd elektryczny, wywołuje on zmiany elektrochemiczne i energia elektryczna przetwarza się w chemiczną. Jeżeli procesy zachodzące w ogniwie są odwracalne, to po odłączeniu źródła prądu i połączeniu elektrod przewodnikiem można stwierdzić, że w przewodniku płynie prąd; energia elektryczna zostaje wytworzona kosztem nagromadzonej energii chemicznej. Tego rodzaju układami są *akumulatory* lub *ogniwa drugiego rodzaju**. Podczas „ładowania" elektrycznością akumulatora zachodzą w nim określone procesy, które podczas „wyładowywania" biegną w kierunku przeciwnym. Teoretycznie dowolna elektroda odwracalna powinna mieć zdolność akumulowania energii elektrycznej, jednak większość z nich nie nadaje się do celów praktycznych ze względu na małą pojemność elektryczną, niezupełną odwracalność (pod względem postaci fizycznej) substancji znajdujących się w nich, zmian chemicznych i innych zachodzących w akumulatorach nie pracujących itd. Do chwili obecnej dwa typy akumulatorów znalazły szersze zastosowanie, a ponieważ oba stanowią układy utleniająco-redukujące (w ścisłym znaczeniu), więc teorię ich rozpatrzymy w tym miejscu.

A k u m u l a t o r y k w a ś n e. Tak zwane akumulatory „kwaśne" lub „ołowiane" składają się z dwóch elektrod ołowianych, z których jedna

* Ogniwo pierwszego rodzaju działa jako źródło elektryczności bez uprzedniego ładowania prądem elektrycznym z zewnątrz; w najogólniejszym znaczeniu każde ogniwo galwaniczne jest ogniwem pierwszego rodzaju, chociaż to określenie jest zazwyczaj używane w przypadku ogniw, które mogą w praktyce dostarczać prądu, jak np. ogniwo Leclanchégo.

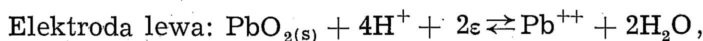
pokryta jest dwutlenkiem ołowiu. Jako elektrolit służy około 20%-owy kwas siarkowy, tj. kwas o gęstości około 1,15 w temperaturze 25°C*.

Akumulator naładowany można przedstawić jako układ Pb, H_2SO_4, PbO_2, lecz bardziej poprawne jest rozpatrywanie go jako układu

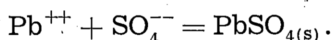


$$Pb, PbO_{2(s)} \mid PbSO_{4(s)}, H_2SO_4aq, PbSO_{4(s)} \mid Pb,$$

w którym ołów elektrody lewej odgrywa rolę elektrody obojętnej w układzie utleniająco-redukującym. Reakcje zachodzące w akumulatorze dostarczającym prądu, tj. podczas wyładowania, przedstawiają się następująco:

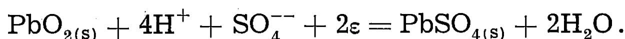


$$\text{Elektroda lewa: } PbO_{2(s)} + 4H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows Pb^{++} + 2H_2O,$$



$$Pb^{++} + SO_4^{--} = PbSO_{4(s)}.$$

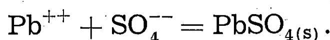
A więc na elekrodzie lewej podczas przepływu 2 faradayów biegnie reakcja sumaryczna



$$PbO_{2(s)} + 4H^+ + SO_4^{--} + 2\varepsilon = PbSO_{4(s)} + 2H_2O.$$



$$\text{Elektroda prawa: } Pb = Pb^{++} + 2\varepsilon,$$



$$Pb^{++} + SO_4^{--} = PbSO_{4(s)}.$$

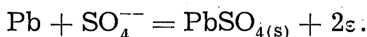
* Zazwyczaj używa się kwasu bardziej stężonego. Stężenie to zależy od typu akumulatora.

Typ akumulatora	Stężenie, %	Cięż. wł.
Samochodowy	33—42	1,25—1,33
Radiowy (anod.)	32—37	1,24—1,28
Stacyjny	28	1,20

Próba przedstawienia elektrod dodatnich akumulatora ołowianego i żelazo-niklowego jako typowych układów utleniająco-redukujących oparta jest na przestarzałych poglądach o procesach elektrodowych. Na przykład rozpuszczalność ołowiu czterowartościowego w kwasie siarkowym o stężeniu używanym zwykle w akumulatorach jest bardzo mała i powstawanie jonu ołowiowego w roztworze nie może być etapem przejściowym rzeczywistych procesów zachodzących na elektrodzie. Dwutlenek ołowiu, podobnie jak i tlenek niklowy, należy rozpatrywać jako elektrodę analogiczną do elektrod metalowych; na powierzchni jej zachodzi podczas wyładowania proces elektrochemiczny redukcji jej do jonu o niższej wartościowości, który przechodzi do roztworu i następnie wytrąca się w postaci soli. Wystarczająco duża rozpuszczalność siarczanu ołowiawego, jak i inne fakty potwierdzają tę teorię, rozwiniętą głównie w ZSRR.

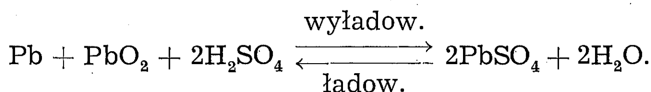
W związku z tym opuszczono w przekładzie część tekstu zawierającą przestarzałe poglądy o mechanizmie pracy dodatnich elektrod akumulatorów (przyp. red. wydania rosyjskiego).

Na elektrodzie prawej podczas przepływu 2 faradayów biegnie reakcja sumaryczna



$$Pb + SO_4^{--} = PbSO_{4(s)} + 2\varepsilon .$$

Ponieważ obie elektrody są odwracalne, więc reakcje zachodzące na nich podczas przepływu prądu z zewnątrz, tj. podczas ładowania, mają kierunek przeciwny niż reakcje podane. Wobec tego reakcję zachodzącą w obu kierunkach w ogniwie jako całości można napisać jako sumę poszczególnych reakcji elektrodowych (podczas przepływu 2 faradayów)



$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{\text{ładow.}}{\overset{\text{wyładow.}}{\rightleftarrows}} 2PbSO_4 + 2H_2O.$$

Mechanizm pracy akumulatora ołowianego zgodnie z powyższym równaniem został podany przez Gladstone'a i Tribego (1883), zanim zrozumiano teorię procesów elektrodowych. Teoria wyrażona tym równaniem znana jest pod nazwą „podwójnej sulfatacji", ponieważ zakłada powstawanie siarczanu ołowiawego na obu elektrodach; od czasu do czasu proponowano również inne teorie wyjaśniające działanie akumulatora ołowianego. Jeżeli nie bierze się pod uwagę procesów zachodzących jedynie w nieznacznym stopniu, np. powstawania związków ołowiu o wyższym stopniu utlenienia niż PbO_2, to podane reakcje stanowią niewątpliwie istotę procesów zachodzących na elektrodach akumulatora ołowianego.

Jak widać z proponowanego równania rozpatrywanej reakcji zachodzącej w akumulatorze ołowianym, podczas wyładowania akumulatora na każde 2 faradaye płynącej elektryczności ubywają z elektrolitu 2 mole kwasu siarkowego i powstają dwa mole wody, co zostało doświadczalnie potwierdzone. Można również obliczyć potencjał termodynamiczny tej reakcji oznaczając prężności pary wodnej roztworów kwasu siarkowego w akumulatorze. Wartość otrzymana powinna być równa $-2FE$, gdzie E oznacza SEM akumulatora, co również zostało stwierdzone doświadczalnie.

Dalszego dowodu słuszności teorii podwójnej sulfatacji dostarczają pomiary cieplne; ponieważ SEM akumulatora oraz współczynnik temperaturowy są znane, więc na podstawie równania Gibbsa — Helmholtza (patrz str. 234) można obliczyć efekt cieplny reakcji zachodzącej w akumulatorze. Wartość efektu cieplnego reakcji, która według założenia przebiega w akumulatorze, można oznaczyć również na podstawie bezpośrednich pomiarów termochemicznych i oba wyniki można z sobą porównać. W tablicy 55 [17] przytoczono otrzymane w ten sposób dane dotyczące akumulatorów ołowianych, zawierających kwas siarkowy o różnych stężeniach i gęstościach.

Tablica 55

Efekt cieplny reakcji zachodzącej w akumulatorze ołowianym

H_2SO_4, %	$d^{25°C}_{25°C}$	$E_{25°C}$, V	$\frac{dE}{dT} \cdot 10^4$	ΔH z pomiarów SEM	ΔH z pomiarów termochemicznych
4,55	1,030	1,876	—	—	—
7,44	1,050	1,905	+ 1,5	— 85,83	— 86,53
14,72	1,100	1.962	+ 2,9	— 86,54	— 87,44
21,38	1,150	2,005	+ 3,3	— 87,97	— 87,37
27,68	1,200	2,050	+ 3,0	— 90,46	— 90,32
33,80	1,250	2,098	+ 2,2	— 93,77	— 93,08
39,70	1,300	2,148	+ 1,8	— 96,63	— 96,22

Uderzająca zgodność wartości podanych w ostatnich kolumnach jest wystarczającym dowodem słuszności proponowanego mechanizmu.

Z danych przytoczonych w tablicy 55 widać, że SEM akumulatora ołowianego rośnie ze wzrostem stężenia kwasu siarkowego; można fakt ten przewidzieć na podstawie równań reakcji zachodzących w akumulatorze. Zgodnie z reakcją przebiegającą na *elektrodzie ujemnej* Pb, $PbSO_4$, potencjał jej wyraża się równaniem

$$E_- = E^0_{Pb,PbSO_4,SO_4^{--}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{SO_4^{--}}. \qquad (37)$$

Ponieważ aktywność lub stężenie jonów siarczanowych zależy od stężenia kwasu siarkowego, więc oczywiście i potencjał tej elektrody powinien ulegać wtedy odpowiednim zmianom. Potencjał normalny w równaniu (37) wynosi $-0{,}350$ V w temperaturze 25°C. Jeżeli aktywność jonu siarczanowego przyjąć za równą średniej aktywności kwasu siarkowego, to łatwo można obliczyć, że dla akumulatora zawierającego kwas o zwykłym stężeniu, tj. 4 do 5n, o średnim współczynniku aktywności około $0{,}18 \div 0{,}2$, potencjał elektrody ujemnej powinien być równy około $-0{,}33$ V. Potencjał elektrody ujemnej można wyrazić również za pomocą równania

$$E_- = E^0_{Pb,Pb^{++}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}}, \qquad (38)$$

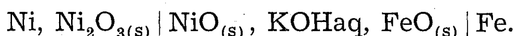
ale, ponieważ roztwór jest nasycony siarczanem ołowiawym, więc $a_{Pb^{++}}$ będzie odwrotnie proporcjonalne do $a_{SO_4^{--}}$. Równanie (38) jest więc równoważne równaniu **(37)**.

Potencjał *elektrody dodatniej* $PbSO_4$, PbO_2 można wyrazić równaniem (patrz str. 317)

$$E_+ = E^0_{PbSO_4, PbO_2, SO_4^{--}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^4_{H^+} \cdot a_{SO_4^{--}}}{a^2_{H_2O}}; \quad (39)$$

będzie on zatem zależał w znacznym stopniu od stężenia kwasu siarkowego, ponieważ wpływa ono na a_{H^+}, $a_{SO_4^{--}}$ i na a_{H_2O}. Potencjał normalny określony równaniem (39) wynosi 1,68 V w temperaturze 25°C (patrz tabl. 53). Zakładając, że aktywności jonów wodorowych i siarczanowych są równe średniej aktywności kwasu siarkowego, a aktywność wody oznaczona z prężności pary jest równa 0,3, to dla 4÷5n kwasu potencjał E_+ elektrody dodatniej w roztworze o tym stężeniu wynosi około 1,70 V*.

A k u m u l a t o r   a l k a l i c z n y. Akumulator alkaliczny, czyli akumulator Edisona składa się z elektrody żelaznej (ujemnej) i niklowej, pokrytej tlenkiem niklowym (dodatniej), zanurzonych w roztworze wodorotlenku potasowego. Ogniwo to można przedstawić w sposób następujący:



$$Ni, Ni_2O_{3(s)} \mid NiO_{(s)}, KOHaq, FeO_{(s)} \mid Fe.$$

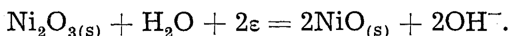
W układzie tym nikiel stanowi obojętny materiał elektrodowy. Podczas wyładowywania zachodzą następujące reakcje:

na prawej elektrodzie podczas przepływu 2 faradayów zachodzi reakcja sumaryczna



$$Fe + 2OH^- = FeO_{(s)} + H_2O + 2\varepsilon;$$

na lewej elektrodzie analogicznie** —



$$Ni_2O_{3(s)} + H_2O + 2\varepsilon = 2NiO_{(s)} + 2OH^-.$$

---

* Podane w tekście obliczenia nie są zupełnie dokładne. SEM akumulatora nie należy obliczać dla każdej elektrody osobno (ponieważ aktywności poszczególnych jonów są nieznane), lecz dla całego ogniwa. W temperaturze 25°C

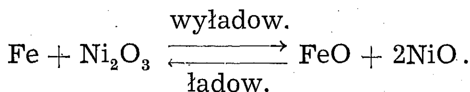
$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{H_2O}}{a^2_{H_2SO_4}} = E_0 - 0{,}0591 \lg \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2SO_4}},$$

gdzie $E_0 = 2{,}041$ V. Na przykład gdy molarność kwasu siarkowego $m = 2$, $a_{H_2SO_4} = 0{,}67$, $a_{H_2O} = 0{,}9136$, zatem $E = 2{,}041 - 0{,}0694 = 1{,}972$ V, gdy $m = 3$, otrzymamy odpowiednio $E = 2{,}015$ V. Szczegóły patrz: Б. Н. *Кабанов*, *Сборник научно-исследовательских работ по химическим источникам тока, выпуск* **3**, 1938 (przyp. red. wydania rosyjskiego).

** Przyjęto tu bezpodstawnie powstawanie bezwodnego tlenku żelazawego i niklawego. W rzeczywistości powstają wodorotlenki.

O mechanizmie pracy niklowej elektrody tlenkowej patrz: Е. М К у ч и н с к и й, Б. В. Э р ш л е р, *ЖФХ* **20**, 539 (1946) (przyp. red. wydania rosyjskiego).

Reakcję sumaryczną zachodzącą w całym akumulatorze odpowiednio podczas ładowania i wyładowywania można przedstawić następująco:



$$Fe + Ni_2O_3 \underset{\text{ładow.}}{\overset{\text{wyładow.}}{\rightleftarrows}} FeO + 2NiO\,.$$

Potencjał elektrody żelaznej (ujemnej), który w praktyce wynosi około $-0{,}8$ V, wyraża się równaniem

$$E_- = E^0_{Fe,FeO,OH^-} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{H_2O}}{a^2_{OH^-}}$$

i analogicznie potencjał elektrody niklowej pokrytej tlenkiem niklowym (dodatniej), równy w przybliżeniu 0,55 V, wyraża się równaniem

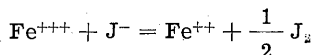
$$E_+ = E^0_{Ni_2O_3,NiO} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{H_2O}}{a^2_{OH^-}}\,.$$

Potencjały obu elektrod zależą od aktywności (lub stężeń) jonów wodorotlenowych w roztworze wodorotlenku potasowego, który jest elektrolitem w tym ogniwie. Jednak, przynajmniej teoretycznie, SEM całego akumulatora, równa $E_+ - E_-$, nie powinna zależeć od stężenia roztworu zasady. W praktyce jednak stwierdza się nieznaczną zmianę, np. od 1,35 do 1,33 V, gdy stężenie wodorotlenku potasowego zmienia się od 1 do 5n. Zmianę tę przypisuje się temu, że wszystkie tlenki uczestniczące w reakcjach zachodzących w akumulatorze istnieją w postaci hydratowanej, co powoduje udział w reakcjach pewnej liczby cząsteczek wody. Oba równania zatem, określające potencjał poszczególnych elektrod, powinny zawierać w obu przypadkach różne wyrazy, uwzględniające aktywność wody. SEM akumulatora jako całości powinna zatem zależeć od aktywności wody w elektrolicie, a więc i od stężenia wodorotlenku potasowego.

Zadania

1. Podać równania elektrochemiczne dla układów utleniająco-redukujących, które zawierają: 1) ClO_3^- i Cl_2, 2) $Cr_2O_7^{--}$ i Cr^{+++}. Na podstawie otrzymanych wyników wyprowadzić równania sumaryczne reakcji każdego z tych układów z układem Sn^{++}, Sn^{++++}.

2. Stała równowagi reakcji

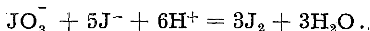


$$Fe^{+++} + J^- = Fe^{++} + \frac{1}{2}J_2$$

w temperaturze 25°C wynosi około 21 po uwzględnieniu poprawki związanej z ustaleniem równowagi w układzie jod-jodek-trójjodek [18]. Potencjał normalny elektrody $J_{2(s)}$, J^- wynosi 0,535 V. Rozpuszczalność jodu w wodzie wynosi 0.00132 mola

na 1 litr; obliczyć przybliżoną wartość potencjału normalnego układu (Pt) Fe^{++}, Fe^{+++}

3. Potencjał normalny układu (Pt) $\frac{1}{2}J_2, JO_3^- + 6H^+$ [19] wynosi 1,197 V; wyznaczyć stałą równowagi reakcji



$$JO_3^- + 5J^- + 6H^+ = 3J_2 + 3H_2O\,.$$

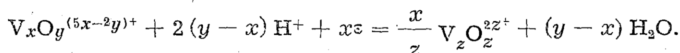
Jakie wnioski można wyciągnąć w związku z możliwością ilościowego oznaczania jodu za pomocą dodania zakwaszonego roztworu jodku potasowego i miareczkowania tiosiarczanem?

4. Mierzono [20] potencjały elektrody $(Pt)Fe(CN)_4^{---}$, $Fe(CN)_6^{----}$ w temperaturze 25°C; stężenie jonów żelazo- i żelazocyjanowych było zmienne, lecz stosunek ich w każdym doświadczeniu wynosił 1. Stężenia c każdej soli w molach na litr i odpowiednie potencjały elektrod (E_0') względem elektrody wodorowej podano w tablicy:

c	E_0'	c	E_0'
0,04	0,4402	0,0004	0,3754
0,02	0,4276	0,0002	0,3714
0,01	0,4154	0 0001	0,3664
0,004	0,4011	0,00008	0,3652
0,002	0,3908	0,00006	0,3642
0,001	0,3834	0,00004	0,3619

Wykreślić wartość E_0' jako funkcję $\sqrt{\mu}$ i ekstrapolować do rozcieńczenia nieskończenie wielkiego w celu otrzymania potencjału normalnego układu: jony żelazo- i żelazicyjanowe. Obliczyć wartość E^0 z każdej wartości E_0' stosując poprawkę uwzględniającą aktywność na podstawie granicznego równania Debye'a—Hückela.

5. Układ utleniająco-redukujący, który zawiera jony pięcio- i czterowartościowego wanadu, można przedstawić za pomocą następującego równania:



$$V_xO_y^{(5x-2y)+} + 2(y-x)H^+ + x\varepsilon = \frac{x}{z}V_zO_z^{2z+} + (y-x)H_2O.$$

Używając symbolu V^5 dla oznaczenia postaci utlenionej V_xO_y i symbolu V dla postaci zredukowanej V_zO napisać równanie wyrażające SEM ogniwa, składającego się z elektrody V^4, V^5 i elektrody H_2, H^+. Wyprowadzić zależność, do której sprowadza się to równanie: 1) gdy stężenia V^4 i H^+ są stałe, 2) gdy stężenia V^5 i V^4 są stałe i 3) gdy stężenia V^5 i H^+ są stałe. Carpenter [21] otrzymał doświadczalnie następujące wyniki:

V^5	E	H^+	E	V^4	E
$0{,}529\cdot10^{-3}$	0,9031	0,0240	0,9098	$4{,}42\cdot10^{-3}$	0,9554
$2{,}489\cdot10^{-3}$	0,9395	0,1077	0,9554	$35{,}11\cdot10^{-3}$	0,9048
$9{,}855\cdot10^{-3}$	0,9723	0,4442	0,9974	—	—
$19{,}67\cdot10^{-3}$	0,9875	0,9000	1,0198	—	—

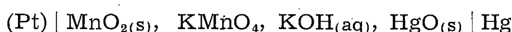
Opierając się na wyprowadzonych zależnościach wykazać, że wartości x, $\frac{(2y-3x)}{x}$ i z można otrzymać wykreślając E odpowiednio jako funkcję lg V^5, lg H^+ i lg V^4. Podstawić wartości x, y i z do podanego równania reakcji i otrzymać w ten sposób rzeczywiste równanie reakcji w danym układzie utleniająco-redukującym.

6. Podczas badania potencjałów utleniająco-redukujących układu, w którym postać utlenioną stanowił 2,6-dwusulfoantrachinon, otrzymano [22] następujące wartości $E^{0\prime}$ w roztworach o różnych *pH*:

pH	6,90	7,64	9,02	9,63	10,49	11,27	11,88	12,20
$E^{0\prime}$	−0,181	−0,220	−0,275	−0,292	−0,311	−0,324	−0,326	−0,326

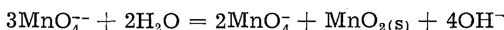
Wykreślić $E^{0\prime}$ jako funkcję *pH* i podać interpretację wyników.

7. Ekstrapolując SEM ogniwa



$$(Pt) \mid MnO_{2(s)},\ KMnO_4,\ KOH_{(aq)},\ HgO_{(s)} \mid Hg$$

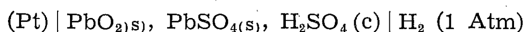
do rozcieńczenia nieskończenie wielkiego otrzymano [23] wartość 0,489 V w temperaturze 25°C. Potencjał normalny elektrody Hg, $HgO_{(s)}$, OH^- wynosi 0,098, a stała równowagi układu



$$3MnO_4^{--} + 2H_2O = 2MnO_4^- + MnO_{2(s)} + 4OH^-$$

wynosi w tej temperaturze 16. Obliczyć potencjał normalny elektrody (Pt) MnO_4^- MnO_4^{--}.

8. Potencjał normalny elektrody (Pt) | $PbO_{2(s)}$, $PbSO_{4(s)}$, SO_4^{--} wynosi 1,685 V w temperaturze 25°C. Obliczyć SEM ogniwa



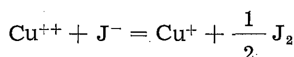
$$(Pt) \mid PbO_{2(s)},\ PbSO_{4(s)},\ H_2SO_4\,(c) \mid H_2\ (1\ Atm)$$

dla 1,097 i 6,83 molowych roztworów kwasu siarkowego. Średnie współczynniki aktywności (γ) i prężności pary wodnej (p) w tych roztworach wynoszą:

m	γ	*p*, mmHg
1,097	0,146	22,76
6,83	0,386	12,95

Prężność pary wodnej w temperaturze 25°C wynosi 23,76 mmHg.

9. Z potencjałów normalnych układów (Pt) Cu^+, Cu^{++} i J_2, J^- oznaczyć stałą równowagi reakcji



$$Cu^{++} + J^- = Cu^+ + \frac{1}{2} J_2$$

i wykazać, że tylko dzięki małej wartości iloczynu rozpuszczalności CuJ (wynoszącej około 10^{-12}) można używać tej reakcji do analitycznego oznaczania jonów Cu^{++}.

10. Iloczyny rozpuszczalności wodorotlenków miedziowego i miedziawego wynoszą odpowiednio 10^{-19} i 10^{-14} w temperaturze normalnej [24]. Wykazać, że stały wodorotlenek miedziowy (nasycający roztwór) w zetknięciu z miedzią metaliczną jest nietrwały i dąży do zredukowania się do wodorotlenku miedziawego.

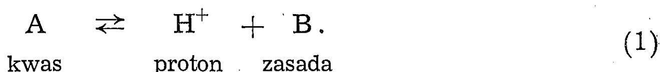
Literatura

1. Kolthoff, Tomsicek, *J. Phys. Chem.* **39**, 945 (1935); Glasstone, The Electrochemistry of Solutions, 1937, str. 346.
2. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1847 (1934); Hart, Partington, *J. Chem. Soc.* 1532 (1940).
3. Schumb, Sweetser, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 871 (1935).
4. Popoff, Kunz, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 382 (1929); Bray, Hershey, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1889 (1934).
5. Loimaranta, *Z. Elektrochem.* **13**, 33 (1907); Foerster, Pressprich, *Z. Elektrochem.* **33**, 176 (1927); Goard, Rideal, *Trans. Faraday Soc.* **19**, 740 (1924).
6. Clark i in., Studies on Oxidation-Reduction, *Hygienic Laboratory Bulletin*, No. 151, 1928; Conant i in., *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 1382, 2480 (1922); La Mer, Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 1954 (1922).
7. Obszerniejsze dane znajdują się w następujących pozycjach: International Critical Tables, Vol. VI; Latimer, The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions, 1938.
8. Heinerth, *Z. Elektrochem.* **37**, 61 (1931).
9. Clark i in., Studies on Oxidation-Reduction, 1928 i nast.; Michaelis, Oxydations-Reductions Potentiale, 1933; Glasstone, *Ann. Rep. Chem. Soc.* **31**, 305 (1934).
10. Kolthoff, Sarver, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 4179 (1930); **53**, 2902 (1931); **59**, 23 (1937); Glasstone, *Ann. Rep. Chem. Soc.* **31**, 309 (1934); Whitehead, Wills, *Chem. Revs.* **29**, 69 (1941).
11. Walden, Hammett, Chapman, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 3908 (1931); **55**, 2649 (1933); Walden, Edmonds, *Chem. Revs.* **16**, 81 (1935).
12. Syrokomsky, Stiepin, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 928 (1936).
13. Clark, Studies on Oxydation-Reduction, *Hygienic Laboratory Bulletin*, 1928.
14. Friedheim, Michaelis, *J. Biol. Chem.* **91**, 355 (1931); Michaelis, *J. Biol. Chem.* **92**, 211 (1931); **96**, 703 (1932); Elema, *Rec. trav. chim.* **50**, 807 (1931); **52**, 569 (1933); *J. Biol. Chem.* **100**, 149 (1933).
15. Michaelis, Oxydation-Reductions Potentiale, 1933; *Trans. Elektrochem. Soc.* **71**, 107 (1937); *Chem. Revs.* **16**, 243 (1935); Michaelis, Schubert, *Chem. Revs.* **22**, 437 (1938); Michaelis, *Ann. New York Acad. Sci.* **40**, 39 (1940); Müller, *Ann. New York Acad. Sci.* **40**, 91 (1940).
16. Vinal, Storage Batteries, 1940.
17. Craig, Vinal, *J. Res. Nat. Bur. Standards* **24**, 475 (1940).
18. Brönsted, Pedersen, *Z. physik. Chem.* **103**, 307 (1924).
19. Sammet, *Z. physik. Chem.* **53**, 678 (1905).
20. Kolthoff, Tomsicek, *J. Phys. Chem.* **39**, 945 (1935).
21. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1847 (1934).
22. Conant i in., *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 1382 (1922).
23. Andrews, Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 254 (1935).
24. Allmand, *J. Chem. Soc.* **95**, 2151 (1909).

ROZDZIAŁ IX

KWASY I ZASADY

Definicja pojęcia kwasów i zasad. Dawne definicje kwasu jako substacji odszczepiającej jony wodorowe i zasady jako substancji, która dysocjując odszczepia jony wodorotlenowe, oraz określenie zobojętniania, jako reakcji powstawania soli i wody z kwasu i zasady, są zadowalające dla roztworów wodnych, jednak w przypadku roztworów niewodnych, np. w eterach, nitrozwiązkach, ketonach itd., do określeń tych należy wprowadzić poważne ograniczenia. W wyniku licznych badań, szczególnie nad działaniem katalitycznym niezjonizowanych cząsteczek kwasów i zasad oraz pewnych jonów, powstała w ostatnich latach nowa koncepcja kwasów i zasad. Wiąże się ona z nazwiskami Brönsteda i Lowry'ego [1]. Zgodnie z tym poglądem kwas definiuje się jako substancję zdolną do odszczepienia protonu, a zasadę — jako substancję zdolną do przyłączania protonu; wzajemny związek między kwasem i zasadą można podać w następujący sposób:



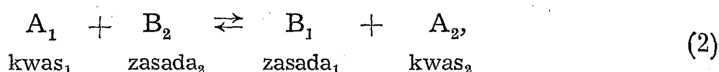
$$\underset{\text{kwas}}{A} \rightleftarrows \underset{\text{proton}}{H^+} + \underset{\text{zasada}}{B}. \qquad (1)$$

Kwas i zasadę, różniące się od siebie protonem, zgodnie z tą zależnością nazywa się substancjami „sprzężonymi" z sobą. Każdy kwas powinien zatem mieć sprzężoną z nim zasadę, a zasada — sprzężony z nią kwas. Jest mało prawdopodobne, aby swobodne protony istniały w roztworze w jakiejkolwiek ilości, dlatego własności kwasowe lub zasadowe dowolnych substancji nie mogą wystąpić, jeżeli cząsteczki rozpuszczalnika nie mają zdolności pobierania i oddawania protonów; samo środowisko powinno więc mieć własności zasadowe lub kwasowe*. Reakcja pomiędzy kwasem lub zasadą i rozpuszczalnikiem oraz w istocie prawie

---

*Lewis [2] proponuje, aby zasadę definiować jako substancję zdolną do oddawania pary elektronów dla wiązania, tj. substancja ta powinna być donorem elektronów; kwas natomiast powinien być substancją zdolną do przyłączenia pary elektronów, tj. powinien być akceptorem elektronów. Nieco węższe określenia stosowane w tej książce są bardziej wygodne w zagadnieniach elektrochemicznych.

wszystkie rodzaje reakcji kwasowo-zasadowych można przedstawić jako równowagę dwóch układów kwasowo-zasadowych, a mianowicie:



$$\underset{\text{kwas}_1}{A_1} + \underset{\text{zasada}_2}{B_2} \rightleftarrows \underset{\text{zasada}_1}{B_1} + \underset{\text{kwas}_2}{A_2}, \qquad (2)$$

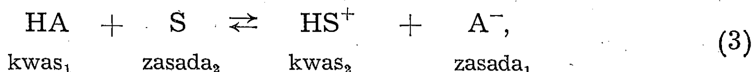
gdzie A_1 i B_1 oznaczają sprzężony kwas i zasadę jednego układu, a A_2 i B_2 — kwas i zasadę drugiego układu, tj. rozpuszczalnika. A_1 ma rzeczywiście nadmiar jednego protonu w porównaniu z B_1, a A_2 ma o jeden proton więcej niż B_2. W reakcji tej zachodzi w jednym kierunku przejście protonu od A_1 do B_2, a w drugim — od A_2 do B_1*.

Typy rozpuszczalników. Aby substancja rozpuszczona w danym rozpuszczalniku zachowywała się jak kwas, sam rozpuszczalnik powinien być zasadą, tj. akceptorem protonów. Rozpuszczalniki takie noszą nazwę *protofilowych;* jako przykład rozpuszczalników tego typu mogą służyć: woda, alkohole, aceton, eter, ciekły amoniak, aminy i w pewnym stopniu kwasy mrówkowy i octowy. Natomiast rozpuszczalniki, które umożliwiają wystąpienie własności zasadowych substancji rozpuszczonej, powinny być donorami protonów, tj. powinny mieć charakter kwasu; rozpuszczalniki takie noszą nazwę *protogenowych.* Jako przykłady rozpuszczalników tego typu mogą służyć woda i alkohole, jednak najbardziej typowymi rozpuszczalnikami protogenowymi są substancje o silnych własnościach kwasowych, np. czysty kwas octowy, mrówkowy i siarkowy oraz ciekły chlorowodór i fluorowodór. Niektóre rozpuszczalniki, a zwłaszcza woda i alkohole, są rozpuszczalnikami *amfiprotonowymi,* ponieważ mogą one zarówno oddawać, jak i pobierać protony. W rozpuszczalnikach tych mogą występować własności kwasowe i zasadowe substancji, podczas gdy w rozpuszczalniku typowo protofilowym, jak np. eter, lub typowo protogenowym, jak fluorowodór, mogą występować własności albo kwasowe, albo zasadowe. Oprócz rozpatrzonych wyżej rodzajów rozpuszczalników można wskazać dodatkowo drugą grupę rozpuszczalników, które nie mają zdolności ani pobierania, ani oddawania protonów. Rozpuszczalniki takie można nazwać *aprotonowymi* i dzięki ich obojętnym własnościom są one szczególnie dogodne do badań wzajemnego oddziaływania substancji kwasowych i zasadowych, gdy chodzi o zbadanie tego oddziaływania bez komplikującego wpływu rozpuszczalnika.

Kwasy. Ponieważ kwas powinien mieć ruchomy proton, można go oznaczyć symbolem HA. Jeżeli przez S oznaczymy rozpuszczalnik protofilo-

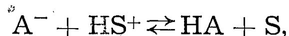
* Reakcje, w których następuje przejście protonu, nazywa się zwykle protolitycznymi (przyp. red. wydania rosyjskiego).

wy, tj. zasadowy, to równowagę w roztworze typu odpowiadającego równaniu (2) można przedstawić następująco:



$$\underset{\text{kwas}_1}{HA} + \underset{\text{zasada}_2}{S} \rightleftarrows \underset{\text{kwas}_2}{HS^+} + \underset{\text{zasada}_1}{A^-}, \quad (3)$$

gdzie HS^+ oznacza postać, w której istnieje jon wodorowy w danym rozpuszczalniku, a A^- — zasadę sprzężoną z kwasem HA. Z równania tego wynika szereg ważnych konsekwencji, które musimy rozważyć. Po pierwsze, wynika, że anion A^- każdego kwasu HA należy rozpatrywać jako sprzężoną z nim zasadę. Jeżeli kwas jest mocny, to oddaje on proton łatwo i to właśnie rozumiemy pod określeniem „mocny kwas". W przypadku takiego kwasu, np. chlorowodoru, równowaga między kwasem i rozpuszczalnikiem, wyrażona równaniem (3), jest znacznie przesunięta w prawo, co oznacza, że proces odwrotny zachodzi jedynie w nieznacznym stopniu. A więc anion mocnego kwasu, np. jon chlorowy, nie ma dużego powinowactwa do protonu i dlatego można go traktować jako „słabą zasadę". Jeżeli jednak HA jest kwasem słabym, jak np. fenol, to równowaga wyrażona równaniem (3) jest silnie przesunięta w lewo, tak że w znacznym stopniu zachodzi proces



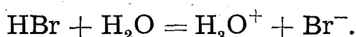
$$A^- + HS^+ \rightleftarrows HA + S,$$

gdzie anion A^-, tj. jon fenolanowy $C_6H_5O^-$, jest średnio mocną zasadą.

Drugą konsekwencją wzajemnego oddziaływania kwasu i rozpuszczalnika jest fakt, że jonu wodorowego w roztworze nie można traktować jako protonu swobodnego, lecz należy go uważać za związek przynajmniej z jedną cząsteczką rozpuszczalnika; własności jonu H^+ zależą więc od własności rozpuszczalnika. Tak np. istnieją pełne podstawy do twierdzenia, że jon wodorowy w wodzie istnieje w postaci jonu H_3O^+ i dlatego nazywa się go często jonem *oksoniowym* lub *hydronowym*. Potencjał termodynamiczny hydratacji protonu jest tak wielki (w przybliżeniu 250 kcal), że stężenie swobodnych protonów w wodzie musi być znikome, a więc prawie wszystkie protony powinny być połączone z cząsteczkami wody tworząc jony H_3O^+. W roztworach wodnych zachodzi przypuszczalnie dalsza hydratacja jonów H_3O^+, lecz dla omawianych zagadnień nie ma to znaczenia.

Własności roztworu bromowodoru w ciekłym dwutlenku siarki [3], który jest słabą zasadą, mogą wyraźnie przedstawić znaczenie wody w występowaniu kwasowych własności substancji; chociaż dwutlenek siarki rozpuszcza bromowodór, roztwór ten jest złym przewodnikiem; jonizacja jest zatem w tych warunkach albo bardzo nieznaczna, albo w ogóle nie zachodzi. Roztwór bromowodoru w SO_2 może rozpuścić 1 mol

wody na każdy mol bromowodoru, przy czym otrzymany roztwór jest doskonałym przewodnikiem. Ponieważ woda rozpuszcza się słabo w samym dwutlenku siarki, więc oczywiście między bromowodorem i wodą musi zachodzić reakcja



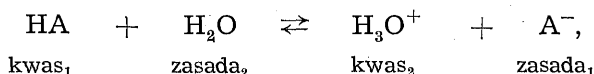
$$HBr + H_2O = H_3O^+ + Br^-.$$

Potwierdzeniem podanego przebiegu reakcji jest fakt, że podczas elektrolizy takiego roztworu na każdy faraday elektryczności na katodzie wydziela się 1 mol wody; podczas wyładowania jonu H_3O^+ musi oczywiście powstawać 1 atom lub 0,5 cząsteczki wodoru oraz cząsteczka wody.

W związku z zagadnieniem własności jonu wodorowego w roztworze ciekawych wyników dostarczyły badania dyfrakcji promieni Roentgena. Stwierdzono, że krystaliczny wodzian kwasu nadchlorowego $HClO_4 \cdot H_2O$ ma zasadniczo taką samą strukturę, jak chlorek amonowy. Ponieważ strukturę salmiaku stanowią przenikające się siatki, utworzone z jonów NH_4^+ i ClO_4^-, jest zupełnie prawdopodobne, że wodzian kwasu nadchlorowego zbudowany jest z jonów H_3O^+ i ClO_4^-.

Z równowagi wyrażonej równaniem (3) można wysnuć jeszcze jeden wniosek. Ponieważ uważamy rozpuszczalnik S za zasadę, to odpowiedni jon SH^+ jest kwasem.

Jon hydronowy jest zatem kwasem i własności kwasowe roztworów wodnych mocnych kwasów, np. nadchlorowego, bromowodorowego, siarkowego, chlorowodorowego i azotowego, są uwarunkowane prawie wyłącznie obecnością jonów H_3O^+. Dzięki temu, że proces

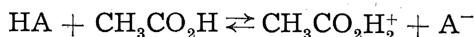


$$\underset{\text{kwas}_1}{HA} + \underset{\text{zasada}_2}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{kwas}_2}{H_3O^+} + \underset{\text{zasada}_1}{A^-},$$

w którym HA oznacza kwas mocny, biegnie prawie do końca w stronę prawą, wszystkie wyżej wymienione kwasy są w roztworach wodnych jednakowo mocne pod warunkiem, że roztwory te nie są zbyt stężone. W przypadku roztworów o większym stężeniu niż 2n kwasy te różnią się między sobą swym działaniem katalitycznym w reakcji inwersji sacharozy. Według danych doświadczalnych moc tych kwasów maleje w sposób określony, jak to przedstawia rysunek 84.

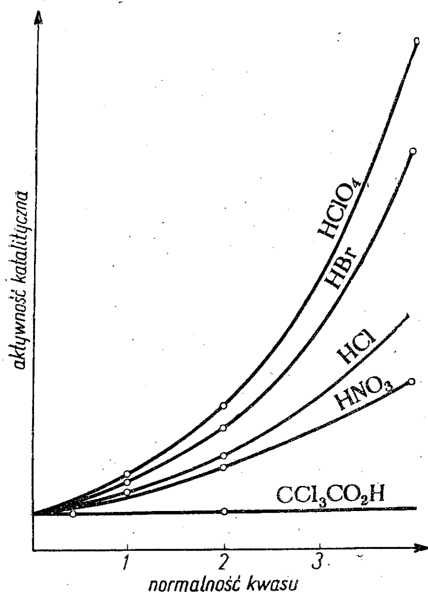
W celu umożliwienia określenia różnicy mocy tzw. kwasów mocnych należy używać rozpuszczalnika mniej protofilowego niż woda; w takim przypadku równowaga nie będzie całkowicie przesunięta w prawo i jej położenie będzie określone względną zdolnością oddawania i pobierania protonu przez różne kwasy, a więc ich mocą. Odpowiednim rozpuszczalnikiem do takich badań może być czysty kwas octowy. Jest on zasadniczo

rozpuszczalnikiem protogenowym (kwaśnym), lecz ma również słabe własności zasadowe i reakcja

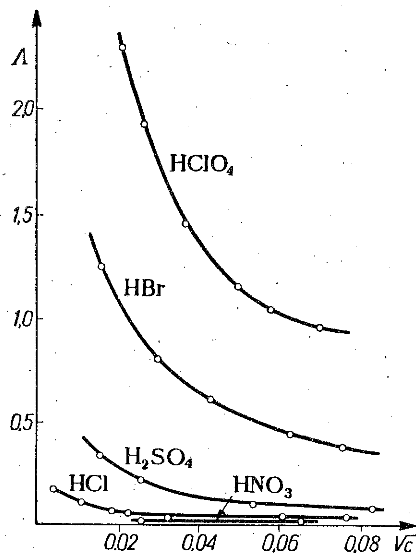


$$HA + CH_3CO_2H \rightleftarrows CH_3CO_2H_2^+ + A^-$$

zachodzi w pewnym stopniu, chociaż równowaga nie może być przesunięta daleko w prawo. Nawet takie kwasy, jak nadchlorowy i chlorowo-



84. Aktywność katalityczna mocnych kwasów.



85. Przewodnictwo kwasów w kwasie octowym lodowatym.

dorowy, które uważa się za mocne, z rozpuszczalnikiem tym reagują jedynie w nieznacznym stopniu i liczba jonów w roztworze jest stosunkowo mała. Stopień jonizacji zależy więc od mocy kwasu w sposób nie zaobserwowany w roztworach wodnych. Na rysunku 85 przedstawiono zależność przewodnictwa roztworów szeregu kwasów w czystym kwasie octowym w temperaturze 25°C od stężenia; bardzo niskie wartości przewodnictwa równoważnikowego są spowodowane bardzo małym stopniem jonizacji. Można zatem stwierdzić, że kwasy, które wydają się w roztworach wodnych jednakowo mocne, w kwasie octowym zachowują się jak kwasy słabe; poza tym można również ocenić ich moc względną, która maleje w sposób następujący:



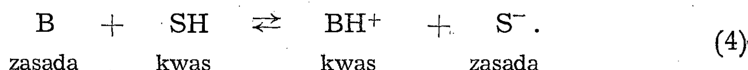
$$HClO_4 > HBr > H_2SO_4 > HCl > HNO_3.$$

Kolejność ta jest zgodna z wynikami otrzymanymi za pomocą metod katalitycznych i miareczkowania potencjometrycznego [4].

Mimo niskiego stopnia jonizacji kwasów w tak silnie protogenowym ośrodku, jak kwas octowy, aktywność powstających jonów wodorowych jest bardzo duża. Można to wyjaśnić silną tendencją jonu $CH_3CO_2H_2^+$ do utraty protonu, tak że jon ten zachowuje się jak kwas o wyjątkowej mocy. Wysoki stopień kwasowości tych roztworów, który można stwierdzić za pomocą elektrody wodorowej, na podstawie ich aktywności katalitycznej oraz innych danych spowodował, że nazwano je *roztworami nadkwasowymi* [5]. Własność nadkwasowości można oczywiście zaobserwować w rozpuszczalnikach silnie protogenowych, wykazujących jeszcze pewne własności protofilowe. Tak np. fluorowodór nie ma zupełnie własności protofilowych i dlatego nie może stanowić ośrodka, w którym można by stwierdzić zjawisko nadkwasowości; jak to dalej wykażemy, żadna ze znanych substancji nie wykazuje w tym rozpuszczalniku nadkwasowości.

Z przytoczonego materiału o wpływie rozpuszczalnika wynika, że w ośrodku silnie alkalicznym, tj. protofilowym, nawet kwasy uważane zwykle za słabe powinny być silnie zjonizowane. Być może, w ciekłym amoniaku wzajemne oddziaływanie rozpuszczalnika i słabego kwasu, np. octowego, będzie tak duże, że będzie go można uważać za kwas tak mocny, jak kwas solny.

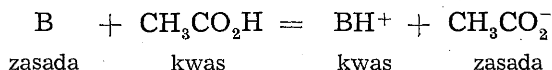
Zasady. Równowagę między rozpuszczalnikiem kwaśnym, tj. protogenowym, i zasadą można wyrazić za pomocą innej postaci ogólnego równania (2), a mianowicie:



$$\underset{\text{zasada}}{B} + \underset{\text{kwas}}{SH} \rightleftarrows \underset{\text{kwas}}{BH^+} + \underset{\text{zasada}}{S^-}. \tag{4}$$

Oznaczenie rozpuszczalnika przez SH wskazuje na jego własności kwasowe. Z równowagi tej wynika, że kation BH^+, odpowiadający zasadzie B, można traktować jako kwas. Jeżeli np. zasadą jest NH_3, to odpowiednim kationem będzie NH_4^+, a zatem jon amonowy i wszystkie jedno-, dwu- i trójpodstawione jony amonowe można rozpatrywać jako kwasy sprzężone z odpowiednimi zasadami amonowymi (aminami). Na podstawie rozumowania analogicznego do prowadzonego poprzednio w związku z kwasami można łatwo wykazać, że jeżeli zasada jest mocna, jak np. jony wodorotlenowe, to sprzężony z nią kwas, np. woda, jest kwasem słabym; podobnie kwas sprzężony z bardzo słabą zasadą powinien być dość mocny.

Moc zasady, podobnie jak i moc kwasu zależą od własności rozpuszczalnika; w ośrodku silnie protogenowym, np. w kwasie octowym lub innym, dysocjacja



$$\underset{\text{zasada}}{B} + \underset{\text{kwas}}{CH_3CO_2H} = \underset{\text{kwas}}{BH^+} + \underset{\text{zasada}}{CH_3CO_2^-}$$

zachodzi w znacznym stopniu nawet w przypadku takich zasad, które są słabe w roztworze wodnym. Jak niemożliwe jest odróżnienie mocy kwasów słabych w ciekłym amoniaku, podobnie nie można określić mocy słabych zasad w kwasie octowym. Na podstawie pomiarów stałych dysocjacji stwierdzono doświadczalnie, że wszystkie zasady mocniejsze od aniliny, która jest bardzo słabą zasadą w wodzie, są w kwasie octowym jednakowo mocne [6]. W celu ułożenia szeregu słabych zasad w kolejności ich mocy należy użyć takiego rozpuszczalnika protofilowego, jak ciekły amoniak. Lepiej jednak nadaje się do tego celu woda niż kwas octowy, chociaż nie można rozróżnić mocy silnych zasad w pierwszym z tych ośrodków, ponieważ wszystkie one ulegają prawie całkowitej jonizacji dając jony wodorotlenowe.

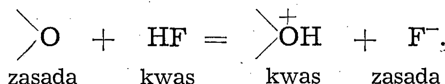
Substancje, będące normalnie słabymi zasadami w wodzie, ujawniają wyraźne własności zasadowe w środowisku o znacznej kwasowości. Tak np. podane w tablicy 56 dane wykazują, że alkohol metylowy, aceton

Tablica 56

Przewodnictwo równoważnikowe roztworów w kwasie fluorowodorowym w temperaturze —15°C, Ω^{-1} cm^2

Stężenie, n	Alkohol metylowy	Aceton	Glikoza
0,026	243	244	279
0,115	200	190	208
0,24	164	181	165
0,50	139	176	114

i glikoza, nie przewodzące w roztworze wodnym, rozpuszczone we fluorowodorze są doskonałymi przewodnikami [7]. Podobnie jak inne związki tlenowe, zachowują się one jak zasady i ulegają jonizacji w następujący sposób:



Szereg substancji, które są kwasami w wodzie, zachowują się w kwasie fluorowodorowym jak zasady, np.:



Reakcja ta zachodzi, ponieważ kwas ma pewne własności protofilowe, występujące w obecności silnie protogenowego rozpuszczalnika. Jak należało oczekiwać, im kwas jest mocniejszy w wodnym roztworze, tym słabszą zasadą jest on w roztworze fluorowodoru.

Stałe dysocjacji kwasów i zasad. Stosując prawo działania mas do równowagi między kwasem HA i zasadowym rozpuszczalnikiem S, tj. do równowagi



$$HA + S \rightleftarrows HS^+ + A^-,$$

otrzymamy

$$K = \frac{a_{HS^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA} \cdot a_S}. \tag{5}$$

Jeżeli stężenie substancji rozpuszczonych jest nieduże, to aktywność rozpuszczalnika a_S można uważać za równą jedności; podobnie jak i dla rozpuszczalnika czystego. Równanie (5) przybierze zatem postać

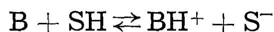
$$K_a = \frac{a_{HS^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}}. \tag{6}$$

Substancja HS^+ jest efektywnym jonem wodorowym w rozpuszczalniku S, a zatem a_{HS^+} jest równoważne wielkości oznaczanej umownie w rozdziałach poprzednich przez a_{H^+}, biorąc pod uwagę, że symbol H^+ odnosi się nie do protonu, lecz do solwatowanego jonu wodorowego w danym rozpuszczalniku. Wynika stąd, że równanie (6) można wyrazić następująco:

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}}, \tag{7}$$

przy czym jest ono identyczne z równaniem otrzymanym w przypadku kwasu HA, dysocjującego na jony H^+ i A^- zgodnie z wyrażeniem ogólnym, podanym na str. 196. Stała dysocjacji określana równaniem (6) lub (7) jest więc identyczna ze zwykłą stałą dysocjacji kwasu HA w danym rozpuszczalniku, otrzymaną na podstawie metod opisanych w rozdziale V. Dalsze rozumowanie dotyczące oznaczania stałej dysocjacji zostanie podane dalej.

Zastosowanie prawa działania mas do równowagi zasada-rozpuszczalnik w postaci ogólnej

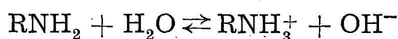


$$B + SH \rightleftarrows BH^+ + S^-$$

prowadzi do wzoru

$$K_b = \frac{a_{BH^+} \cdot a_{S^-}}{a_B}, \tag{8}$$

gdzie aktywność rozpuszczalnika SH uważa się za wielkość stałą; K_b oznacza tu stałą dysocjacji zasady. Jeżeli zasadą jest np. amina RNH_2 w roztworze wodnym, to ustala się równowaga



$$RNH_2 + H_2O \rightleftarrows RNH_3^+ + OH^-$$

i stała dysocjacji jest równa

$$K_b = \frac{a_{RNH_3^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{RNH_2}}.$$

Otrzymujemy zatem taki sam wynik, jak w przypadku wyrażenia ogólnego, podanego w rozdziale V dla elektrolitów MA, jeśli przyjąć, że niezdysocjowana zasada ma w roztworze wodnym wzór RNH_3OH.

Znaczenie stałych dysocjacji kwasów i zasad polega na tym, że są one miarą *względnej mocy* kwasów i zasad w danym rozpuszczalniku. Miarą mocy kwasu jest jego tendencja do odszczepiania protonu, a zatem stan równowagi w danym rozpuszczalniku, określony przez stałą dysocjacji, wskazuje na moc kwasu. Podobnie i moc zasady, która zależy od jej zdolności przyłączania protonu, mierzy się również stałą dysocjacji, ponieważ jest ona stałą równowagi reakcji, w której cząsteczka rozpuszczalnika oddaje proton zasadzie.

Wyznaczanie stałych dysocjacji. Metoda oparta na pomiarze przewodnictwa. Jak wykazano w rozdziale V, równanie (7) można przedstawić w następującej postaci:

$$K_a = \frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{A^-}}{f_{HA}};$$

oznaczając przez α prawdziwy stopień dysocjacji roztworu kwasu o stężeniu stechiometrycznym c, otrzymujemy

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{A^-}}{f_{HA}}. \tag{9}$$

W rozdziale V opisano dokładne metody obliczania wielkości K_a. Opierają się one na tym równaniu i danych doświadczalnych z pomiarów przewodnictwa; metody te wymagają długiej pracy doświadczalnej, lecz stosowane z wielką starannością dają wyniki o wysokiej dokładności. Dla rozpuszczalników o dużej stałej dielektrycznej można używać w obliczeniach równania Onsagera (patrz str. 198), a dla substancji o niskiej stałej dielektrycznej — metodę Fuossa i Krausa (patrz str. 201).

Dawniejsza literatura podaje wiele wartości stałych dysocjacji, oznaczonych metodą wprowadzoną przez Ostwalda (1888), o której obecnie wiemy, że jest w istocie tylko przybliżona. Jeżeli w równaniu (9)

pominąć współczynniki aktywności, a stopień dysocjacji α uważać za równy stosunkowi przewodnictw $\frac{\Lambda}{\Lambda_0}$, to otrzymamy

$$k \approx \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)}. \tag{10}$$

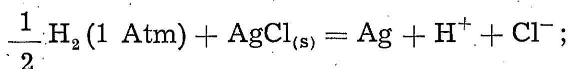
Przybliżoną funkcję dysocjacji k można zatem obliczyć na podstawie pomiarów przewodnictwa równoważnikowego roztworu słabego kwasu lub słabej zasady o stężeniu c oraz ze znanego przewodnictwa w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim. Stopień dysocjacji umiarkowanie słabych kwasów, o stałej dysocjacji 10^{-5} lub mniejszej, nie różni się znacznie od ilorazu $\frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ dla roztworów stosunkowo rozcieńczonych. W tych warunkach także wyraz zawierający współczynniki aktywności jest bardzo bliski jedności. Z tego względu dla dostatecznie rozcieńczonych roztworów takich kwasów obliczenie stałej dysocjacji z równania (10) nie prowadzi do dużych błędów. Jeżeli np. dane dla roztworów kwasu octowego z tablicy 38 opracować według metody Ostwalda, to otrzymamy wartości k_a, zmieniające się od $1{,}74 \cdot 10^{-5}$ do $1{,}82 \cdot 10^{-5}$ dla roztworów o największym stężeniu. Wyniki otrzymane dla roztworów rozcieńczonych nie różnią się istotnie od wyników otrzymanych bardziej skomplikowaną, lecz dokładniejszą metodą opracowania danych doświadczalnych. Należy jednak podkreślić, że dawniejsze oznaczenia stałych dysocjacji były z reguły oparte na pomiarach przewodnictwa roztworów, których stężenia przekraczyły zwykle 0,001n, podczas gdy tablica 38 odnosi się do roztworów znacznie mniej stężonych. W przypadku kwasów, których stałe dysocjacji są większe niż 10^{-5}, metoda Ostwalda daje dostatecznie dokładne wartości tylko w takich rozcieńczeniach, które są prawdopodobnie już zbyt wielkie, aby pomiary przewodnictwa dostarczały wtedy pewnych wyników.

M e t o d a o p a r t a n a p o m i a r a c h SEM. Druga metoda oznaczania stałych dysocjacji, dająca bardzo dokładne wyniki, polega na pomiarze SEM ogniw bez potencjału dyfuzyjnego [8]. W ogniwie



$$Ag \,|\, AgCl_{(s)},\ NaCl\,(m_1),\ NaA\,(m_2),\ HA\,(m_3) \,|\, H_2\ (1\ \text{Atm}),$$

gdzie NaA — sól o molarności m_2, a HA — kwas o molarności m_3. Podczas przepływu 1 faradaya zachodzi reakcja

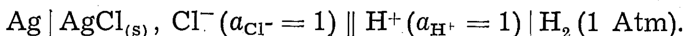


$$\frac{1}{2} H_2\,(1\ \text{Atm}) + AgCl_{(s)} = Ag + H^+ + Cl^-;$$

SEM tego ogniwa wyraża się równaniem

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}, \tag{11}$$

gdzie E^0 oznacza podstawową SEM ogniwa: elektroda chlorosrebrna-elektroda wodorowa, tj. hipotetycznego ogniwa



$$Ag \,|\, AgCl_{(s)},\ Cl^- (a_{Cl^-} = 1) \,\|\, H^+ (a_{H^+} = 1) \,|\, H_2 \,(1\ \mathrm{Atm}).$$

Wartość SEM tego ogniwa jest równa potencjałowi normalnemu elektrody Ag, $AgCl_{(s)}$, Cl^-, a więc E^0 w równaniu (11) wynosi 0,2224 V w temperaturze 25°C. Indeksy H^+ i Cl^- w równaniu (11) odnoszą się do jonów wodorowych i chlorowych, przy czym zakłada się, że jon wodorowy istnieje w roztworach wodnych w postaci H_3O^+, a w innych rozpuszczalnikach jako odpowiedni jon oksoniowy. W równaniu (11) aktywności można zastąpić iloczynem odpowiednich stężeń molarnych (m) i stechiometrycznych współczynników aktywności γ

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln m_{H^+} \cdot m_{Cl^-} - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-}. \tag{12}$$

Podobnie można wyrazić aktywności w równaniu stałej dysocjacji (7):

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{m_{H^+} \cdot m_{A^-}}{m_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}},$$

przy czym kombinacja tego równania z równaniem (12) daje

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{HA} \cdot m_{Cl^-}}{m_{A^-}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{HA} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}} - \frac{RT}{F} \ln K, \tag{13}$$

skąd

$$\frac{F(E - E^0)}{2{,}303RT} + \lg \frac{m_{HA} \cdot m_{Cl^-}}{m_{A^-}} = -\lg \frac{\gamma_{HA} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}} - \lg K, \tag{14}$$

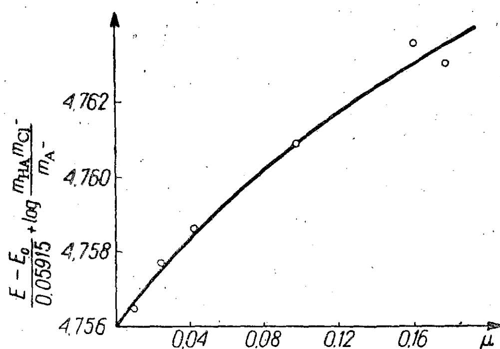
albo w temperaturze 25°C

$$\frac{E - E^0}{0{,}05915} + \lg \frac{m_{HA} \cdot m_{Cl^-}}{m_{A^-}} = -\lg \frac{\gamma_{HA} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}} - \lg K. \tag{15}$$

Można przyjąć, że prawa strona równania (15) jest równa $\lg K'$, przy czym K' w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim jest równe K, ponieważ wtedy $\frac{\gamma_{HA} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}}$ jest równe 1 i wyraz $\lg \frac{\gamma_{HA} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}}$ w równaniu (15) jest równy zeru.

Ponieważ E^0 jest znane, a SEM ogniwa (E) można zmierzyć w przypadku różnych stężeń chlorku sodowego, jego soli sodowej i kwasu, tj.

dla różnych wartości m_1, m_2 i m_3 w tym ogniwie, więc można wyznaczyć i lewą stronę równań (14) i (15). Można przyjąć, że w roztworze rozcieńczonym chlorek sodowy jest zdysocjowany całkowicie, tak że stężenie jonów chlorowych jest równe stężeniu chlorku sodowego, tj. m_{Cl^-} równe jest m_1. Kwas HA jest częściowo niezdysocjowany, a częściowo dysocjuje na jony wodorowe i jony A^-. Molarność stechiometryczna HA jest równa m_3 i jeżeli m_{H^+} oznacza stężenie jonów wodorowych powstałych dzięki dysocjacji, to molarność cząsteczek niezdysocjowanych HA, tj. m_{HA}, w równaniu (15), wynosi $m_3 - m_{H^+}$. Należy wyznaczyć jeszcze m_{A^-}; jony A^- powstają podczas dysocjacji NaA, którą można uważać za całkowitą, oraz wskutek nieznacznej dysocjacji kwasu HA; wynika stąd, że m_{A^-} jest równe $m_2 + m_{H^+}$. Do obliczeń trzeba znać zatem stężenie jonów wodorowych m_{H^+}, które można oznaczyć z przybliżonej wartości stałej dysocjacji (por. str. 459). Metoda ta jest pewna, o ile wartość stałej dysocjacji jest rzędu 10^{-4} lub mniejsza. Jeżeli wartości lewej strony równania (14) lub (15) przedstawić w postaci graficznej w zależności od siły jonowej roztworu i ekstrapolować do rozcieńczenia nieskończenie wielkiego, to odcinek wyznaczony na osi rzędnych przedstawia wielkość $-\lg K$, skąd łatwo otrzymuje się stałą dysocjacji K. Zwykle zachowuje się stały i (w przybliżeniu) równy jedności stosunek stężenia kwasu m_3 do stężenia soli m_2, a w szeregu doświadczeń zmienia się siłę jonową używając różnych stężeń chlorku sodowego. Wyniki otrzymane dla kwasu octowego przedstawiono na rysunku 86; jak widać, wartość $\lg K_a$ wynosi $-4{,}756$, a więc $K_a = 1{,}754 \cdot 10^{-5}$ w temperaturze 25°C.

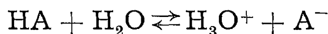


86. Stała dysocjacji kwasu octowego.

Należy pamiętać przy porównywaniu stałych dysocjacji otrzymanych metodą pomiarów przewodnictwa i metodą pomiarów SEM, że w pierwszym przypadku używa się stężeń objętościowych, tj. wyrażonych w gramojonach lub molach na litr roztworu, a w drugim — stężeń molarnych w molach na kilogram rozpuszczalnika. Różnica ta wynika stąd, że w pomiarach przewodnictwa wygodniej jest używać stężeń objętościowych, podczas gdy stany podstawowe w badaniach SEM wyraża się chętniej za pomocą molarności. Jeżeli K_c i K_m oznaczają stałe dysocjacji odniesione odpowiednio do stężenia objętościowego i molarności. to łatwo można wykazać, że K_c jest równe $K_m \rho$, gdzie

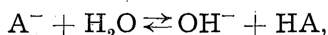
ρ oznacza gęstość roztworu w temperaturze doświadczenia. Dla wody w temperaturze 25°C $\rho = 0{,}9971$, skąd K_c dla kwasu octowego obliczone na podstawie pomiarów SEM wynosi $1{,}749 \cdot 10^{-5}$, a na podstawie przewodnictwa — $1{,}753 \cdot 10^{-5}$. Pamiętając, że metody te opierają się na różnych zasadach, można uważać, że zgodność wyników otrzymanych tymi dwiema metodami jest uderzająca. Prawie taką samą doskonałą zgodność otrzymano dla innych kwasów, dla których wykonano pomiary przewodnictwa i SEM; można to uważać za przekonujące potwierdzenie słuszności rozważań teoretycznych, szczególnie w przypadku metody opartej na pomiarach przewodnictwa.

Opisaną metodę można uważać za typową dla słabych kwasów o stałej dysocjacji w granicach od 10^{-3} do 10^{-5}. Dla kwasów słabszych potrzebne jednak są pewne modyfikacje tej metody. Łącznie z dysocjacją kwasu



$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^-$$

należy również uwzględnić równowagę



$$A^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + HA,$$

uwarunkowaną tym, że rozpuszczalnik, tj. woda, działa w pewnym stopniu jak kwas. Odpowiada to zjawisku hydrolizy, które zostanie omówione w rozdziale XI. Jeżeli zatem stechiometryczne stężenie molarne HA jest równe m_3, to

$$m_{HA} = m_3 - m_{H^+} + m_{OH^-},$$

ponieważ HA w procesie dysocjacji zanika, a w reakcji hydrolizy powstaje w ilościach równoważnych odpowiednio liczbie jonów wodorowych i wodorotlenowych. Jeżeli dalej stechiometryczne stężenie molarne soli NaA jest równe m_2, to

$$m_{A^-} = m_2 + m_{H^+} - m_{OH^-},$$

ponieważ jony A^- powstają w procesie dysocjacji i zanikają podczas hydrolizy. Jeżeli stała dysocjacji jest większa niż 10^{-5} i stosunek ilości kwasu i soli, tj. $\frac{m_3}{m_2}$, jest równy w przybliżeniu jedności, to obliczona wartość m_{OH^-} jest mniejsza od 10^{-9} i można ją zaniedbać w wyrażeniach na m_{HA} i m_{A^-}, co właśnie uczyniono. Jeżeli wartość stałej dysocjacji leży między 10^{-5} i 10^{-9}, a $\frac{m_3}{m_2}$ jest bliskie jedności, to można pominąć wartość $m_{H^+} - m_{OH^-}$, a m_{HA} i m_{A^-} można przyjąć za równe odpowiednio m_3 i m_2. Dla jeszcze słabszych kwasów m_{H^+} jest tak małe w porównaniu

z m_{OH^-}, że można je pominąć; w tym przypadku m_{HA} jest równe $m_3 + m_{OH^-}$, a m_{A^-} jest równe $m_2 - m_{OH^-}$. Dla obliczenia wartości m_{OH^-}, potrzebnej do wyznaczenia m_{HA} i m_{A^-}, można wykorzystać fakt, że w temperaturze 25°C iloczyn $m_{H^+} \cdot m_{OH^-}$ wynosi 10^{-14}.

Stałe dysocjacji zasad. Zasadniczo stałe dysocjacji zasad można oznaczyć metodami analogicznymi do metod stosowanych dla kwasów. Zastępując aktywności w równaniu (8) iloczynami stężeń molarnych i współczynników aktywności otrzymamy w przypadku zasady wyrażenie

$$K_b = \frac{m_{BH^+} \cdot m_{S^-}}{m_B} \cdot \frac{\gamma_{BH^+} \cdot \gamma_{S^-}}{\gamma_B}, \tag{16}$$

które można zastąpić wyrażeniem

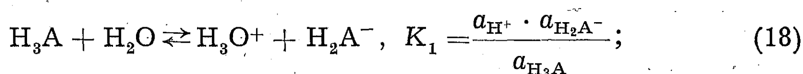
$$K_b = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha} \cdot \frac{\gamma_{BH^+} \cdot \gamma_{S^-}}{\gamma_B}, \tag{17}$$

gdzie α oznacza stopień dysocjacji hipotetycznej solwatowanej zasady, np. BH · OH w przypadku wody. Pomijając wyraz zawierający współczynniki aktywności w równaniu (17) i podstawiając zamiast α stosunek przewodnictw otrzymamy równanie przybliżone o postaci (10). W równaniu tym Λ_0 oznacza sumę przewodnictw równoważnikowych jonów BH^+ i OH^-, tj. NH_4^+ i OH^-, w przypadku gdy zasadą jest amoniak.

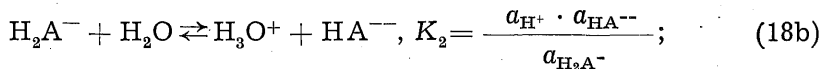
Umiarkowanie słabe zasady są na ogół bardzo lotne, a nielotne zasady, jak aniliny, są bardzo słabe; z tego powodu mało stałych dysocjacji zasad oznaczono dokładnie metodą opartą na pomiarze SEM. Wyjątek stanowią tu alifatyczne aminokwasy, które zostaną rozpatrzone w związku z zagadnieniem elektrolitów amfoterycznych. W obecności takich zasad nie można używać elektrody Ag|AgCl, ponieważ chlorek srebra rozpuszcza się w roztworach wodnych amoniaku i wielu amin. Można używać tu elektrod z amalgamatu sodu, lecz prawdopodobnie do dokładnego oznaczenia stałych dysocjacji zasad metodą SEM lepiej nadaje się elektroda Ag|AgJ.

Obok wyznaczenia stałych dysocjacji z pomiarów przewodnictwa wiele wyników otrzymano metodą pomiaru SEM w sposób przybliżony, który zostanie opisany dalej.

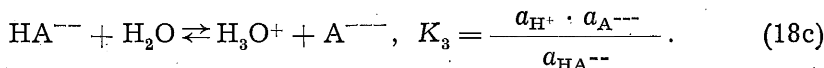
Stałe dysocjacji kwasów wielozasadowych. Metoda oparta na pomiarze przewodnictwa. Kwas wielozasadowy jonizuje stopniowo, przy czym każdy stopień ma własną charakterystyczną stałą dysocjacji. Jonizację trójzasadowego kwasu H_3A, np. fosforowego, można przedstawić w postaci następujących równowag:



$$H_3A + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + H_2A^-, \quad K_1 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{H_2A^-}}{a_{H_3A}}; \tag{18}$$



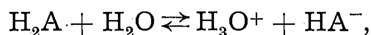
$$H_2A^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HA^{--},\ K_2 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HA^{--}}}{a_{H_2A^-}}; \qquad (18b)$$



$$HA^{--} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^{---},\ K_3 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^{---}}}{a_{HA^{--}}}. \qquad (18c)$$

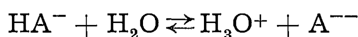
Jonizacja we wszystkich trzech etapach następuje kolejno ze wzrostem rozcieńczenia, a zatem $K_1 > K_2 > K_3$; prawidłowość ta występuje zawsze, ponieważ na skutek istnienia naboju ujemnego w jonie H_2A^- i dwóch naboi ujemnych w jonie HA^{--} odszczepienie protonu jest coraz trudniejsze.

Jeżeli stałe dysocjacji dowolnych dwóch następujących po sobie etapów różnią się wystarczająco między sobą, to można czasami stosować w tym przypadku metody wyznaczania tych stałych, używane dla kwasów jednozasadowych. Można to wykonać w warunkach, które rozpatrzymy na przykładzie kwasu dwuzasadowego, przy czym wnioski ogólne można rozszerzyć na przypadki bardziej skomplikowane. Jeżeli H_2A oznacza kwas dwuzasadowy o stałej dysocjacji stopnia pierwszego K_1*



$$H_2A + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HA^-,$$

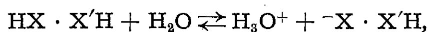
przy czym K_1 ma rząd wielkości w granicach od 10^{-3} do 10^{-5}, a stała K_2 drugiego stopnia dysocjacji



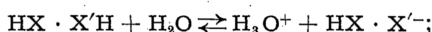
$$HA^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^{--}$$

jest bardzo mała, a więc jeżeli kwas jest umiarkowanie słaby w pierwszym stopniu dysocjacji i bardzo słaby w drugim, to w obliczeniach można go uważać za jednozasadowy. Wartość K można wyznaczyć w zwykły sposób, tj. przez zmierzenie przewodnictwa kwasu H_2A i jego soli NaHA w różnych stężeniach oraz ze znanych wartości przewodnictwa kwasu solnego i chlorku sodowego (por. str. 197). Jeżeli stała dysocjacji K_2 kwasu HA^- jest bardzo mała, to w roztworach H A i NaHA można pominąć drugi stopień dysocjacji. Metody takiej użyto do oznaczenia

* W przypadku kwasu dwuzasadowego stała dysocjacji pierwszego stopnia jest w rzeczywistości sumą dwu stałych; rozpatrzmy niesymetryczny dwuzasadowy kwas $HX \cdot X'H$, w którym X i X′ różnią się wzajemnie. Kwas taki może dysocjować w dwojaki sposób



$$HX \cdot X'H + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + {}^-X \cdot X'H,$$



$$HX \cdot X'H + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HX \cdot X'^-;$$

jeżeli K_1' i K_1'' oznaczają stałe dysocjacji odpowiadające tym reakcjom, to stała K_1 pierwszego stopnia dysocjacji jest równa $K_1' + K_1''$. Jeżeli kwas jest symetryczny, np. typu $CO_2H(CH_2)_nCO_2H$, a więc stałe K_1' i K_1'' są jednakowe, to $K_1 = 2K_1'$. Podobne rozumowanie można przeprowadzić dla wszystkich kwasów wielozasadowych.

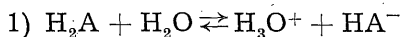
stałej dysocjacji pierwszego stopnia w przypadku kwasu fosforowego [9], dla którego w temperaturze 25°C $K_1 = 7{,}5 \cdot 10^{-3}$, a $K_2 = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$.

Jeżeli stała dysocjacji drugiego stopnia jest stosunkowo duża i wynosi np. 10^{-5} lub więcej, to nie można oznaczyć K_1 za pomocą zwykłego pomiaru przewodnictwa, ponieważ w roztworze całkowicie zdysocjowanej soli NaHA jon HA^- dysocjuje w znacznym stopniu na jony H_3O^+ i A^{--} i zmierzone przewodnictwo jest zbyt duże. Na skutek tej dalszej dysocjacji nie można wyznaczyć przewodnictwa równoważnikowego NaHA, potrzebnego do obliczenia stałej dysocjacji. Próbowano ominąć tę trudność przez oznaczenie przewodnictwa HA^- drogą pośrednią; obliczenie wartości przewodnictwa soli NaHA jest wtedy możliwe. Zakładając, że jon przejściowy organicznego kwasu dwuzasadowego, np. $OH \cdot CORCO_2^-$, ma w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim przewodnictwo równe przewodnictwu anionu odpowiedniego aminokwasu, tj. $NH_2CORCO_2^-$ (którego przewodnictwo można wyznaczyć za pomocą pomiaru bezpośredniego), można wykazać, że przewodnictwo równoważnikowe λ_{HA^-} danego jonu przejściowego jest równe $0{,}53\ \lambda_{A^{--}}$, gdzie $\lambda_{A^{--}}$ oznacza przewodnictwo A^{--} (w naszym przypadku jonu $-CO_2RCO_2^-$). Ponieważ wartość tę łatwo można wyznaczyć mierząc przewodnictwo soli Na_2A, więc można otrzymać dla danego kwasu wartość λ_{HA^-} w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim. Znaną wartość przewodnictwa granicznego jonu sodowego można zsumować z przewodnictwem granicznym HA^- i otrzymać wartość Λ_0 soli NaHA; można dalej oznaczyć zależność przewodnictwa równoważnikowego od stężenia zakładając, że stosuje się tu równanie Onsagera. Ponieważ przewodnictwo kwasu H_2A oraz HCl i NaCl jest znane w roztworach o różnych stężeniach, więc znane są wszystkie dane potrzebne do oznaczenia stałej dysocjacji H_2A jako kwasu jednozasadowego. Nie można wprawdzie uważać tej metody za dokładną, ponieważ zastąpienie wartości λ_{HA^-} przez $0{,}53\ \lambda_{A^{--}}$ jest, jak wiadomo, przybliżeniem [10].

Oznaczenie drugiej stałej dysocjacji (K_2) kwasu dwuzasadowego wymaga również znajomości przewodnictwa równoważnikowego jonu przejściowego HA^-. Jeżeli wartość K_2 jest tak duża, że można ją oznaczyć metodą pomiaru przewodnictwa, to dalsza dysocjacja HA^- jest zbyt silna, aby można było dokładnie wyznaczyć przewodnictwo równoważnikowe soli NaHA z danych doświadczalnych. Dawniej próbowano wyznaczać K_2 przyjmując założenie o stałości stosunku λ_{HA^-} do $\lambda_{A^{--}}$; prowadzi to jednak do niepewnych wyników, nie mających poważnego znaczenia. Jeżeli znane są liczby przenoszenia, to w pewnych przypadkach można je wykorzystać do oznaczenia λ_{HA^-} i w ten sposób można oznaczyć drugą stałą dysocjacji kwasu. Metodę tę zastosowano do oznaczenia

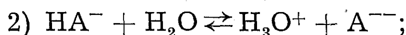
K_2 kwasu siarkowego; w pierwszym stopniu dysocjacji jest on bardzo mocnym kwasem, a w drugim, mimo że dysocjacja jest jeszcze znaczna, kwas jest o wiele słabszy [11].

Oznaczanie stałych dysocjacji kwasów dwuzasadowych metodą pomiaru SEM. Jeżeli stosunek stałych dysocjacji kwasu dwuzasadowego lub stałych dysocjacji dowolnych dwóch kolejnych stopni jonizacji kwasu wielozasadowego jest większy niż 10^2 lub 10^3, to każdy stopień można rozpatrywać jako różny kwas i oznaczyć jego stałą dysocjacji za pomocą ogniw bez potencjału dyfuzyjnego w sposób opisany poprzednio. W mieszaninie wolnego kwasu dwuzasadowego H_2A i jego soli NaHA istnieją następujące podstawowe równowagi:



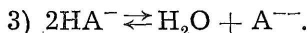
$$1)\ H_2A + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HA^-$$

i



$$2)\ HA^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^{--};$$

można stąd otrzymać, przez odjęcie stronami, następującą zależność:



$$3)\ 2HA^- \rightleftarrows H_2O + A^{--}.$$

Jeżeli K_1 i K_2 oznaczają stałe dysocjacji stopnia pierwszego i drugiego, to łatwo można wykazać, że stała równowagi procesu trzeciego wynosi $\frac{K_2}{K_1}$.

Jeżeli stechiometryczne stężenie molarne H_2A w danym roztworze jest równe m_1, a stechiometryczne stężenie molarne soli NaHA, którą uważa się za zdysocjowaną całkowicie na jony, jest równe m_2, to

$$m_{H_2A} = m_1 - m_{H^+} + m_{A^{--}}, \qquad (19)$$

ponieważ H_2A zanika w reakcji pierwszej, a powstaje w procesie trzecim w ilości równoważnej A^{--}; następnie

$$m_{HA^-} = m_2 + m_{H^+} - 2m_{A^{--}}, \qquad (20)$$

ponieważ HA^- powstaje w reakcji pierwszej i zanika w trzeciej w ilościach odpowiednio równoważnych H_3O^+ i $2A^{--}$. Wykazano już, że stała równowagi procesu trzeciego jest równa $\frac{K_2}{K_1}$; czym mniejszy jest ten iloraz, w tym mniejszym stopniu zachodzi reakcja w kierunku od strony lewej ku prawej. Jeżeli $\frac{K_2}{K_1}$ jest mniejsze od około 10^{-3}, tj. $\frac{K_1}{K_2} > 10^3$, to proces trzeci można pominąć i $m_{A^{--}}$ w równaniach (19) i (20) można opuścić. Wyrażenia dla m_{H_2A} i m_{HA^-} przybiorą zatem tę samą postać, co i wyrażenia dla m_{HA} i m_{A^-} w przypadku kwasów jednozasadowych. Jeżeli war-

tość K_1 leży między 10^{-5} i 10^{-9}, a $\frac{m_1}{m_2}$ jest w przybliżeniu równe jedności, to m_{H^+} można zaniedbać, jak wykazano na str. 373; dla kwasów słabszych należy dołączyć wyraz m_{OH^-} uwarunkowany zjawiskiem hydrolizy.

Wynika z tego, że jeżeli $\frac{K_2}{K_1}$ jest małe, tj. $\frac{K_1}{K_2}$ jest duże, wtedy łatwo można oznaczyć K_1 przez pomiar SEM ogniwa następującego typu:



$$\mathrm{Ag} \mid \mathrm{AgCl}_{(s)},\ \mathrm{NaCl}\,(m_1),\ \mathrm{NaHA}\,(m_2),\ \mathrm{H_2A}\,(m_3) \mid \mathrm{H_2}\ (1\ \mathrm{Atm}).$$

Odpowiednie równanie SEM przez analogię do równania (14) ma postać

$$\frac{F(E - E^0)}{2{,}303RT} + \lg \frac{m_{H_2A} \cdot m_{Cl^-}}{m_{HA^-}} = -\lg \frac{\gamma_{H_2A} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{HA^-}} - \lg K_1. \qquad (21)$$

Wartości m_{H_2A} i m_{HA^-} znajduje się w podany już sposób, m_{Cl^-} przyjmuje się za równe m_1. W celu wyznaczenia $\lg K_1$ stosuje się tę samą metodę ekstrapolacji, którą opisano dla kwasu jednozasadowego.

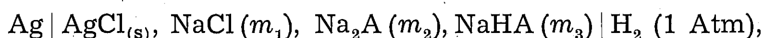
W celu oznaczenia stałej dysocjacji drugiego stopnia tworzy się układ badany z mieszaniny silnie zdysocjowanej soli NaHA, która jest równoważna kwasowi HA^- o molarności m_1 i jego soli Na_2A o molarności m_2. W tym przypadku, jak wynika z trzech równań podanych na str. 377,

$$m_{HA^-} = m_1 - m_{H^+} - 2m_{H_2A}$$

i

$$m_{A^{--}} = m_2 + m_{H^+} + m_{H_2A}.$$

Jeżeli wartość stosunku $\frac{K_2}{K_1}$ jest mała, to wyrazy m_{H_2A} można pominąć, podobnie jak wyrazy $m_{A^{--}}$ w przypadku poprzednim, ponieważ proces trzeci zachodzi tylko w stopniu nieznacznym. W tych warunkach wyrażenia dla m_{HA^-} i $m_{A^{--}}$ są równoważne podobnym wyrażeniom w przypadku kwasów jednozasadowych. Można zatem oznaczyć K_2 za pomocą ogniwa



$$\mathrm{Ag} \mid \mathrm{AgCl}_{(s)},\ \mathrm{NaCl}\,(m_1),\ \mathrm{Na_2A}\,(m_2),\ \mathrm{NaHA}\,(m_3) \mid \mathrm{H_2}\ (1\ \mathrm{Atm}),$$

którego SEM wyraża się zależnością

$$\frac{F(E - E^0)}{2{,}303RT} + \lg \frac{m_{HA^-} \cdot m_{Cl^-}}{m_{A^{--}}} = -\lg \frac{\gamma_{HA^-} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^{--}}} - \lg K_2. \qquad (22)$$

Wielkości m_{HA^-}, $m_{A^{--}}$ i m_{Cl^-} oznacza się w zwykły sposób, a ponieważ wyraz $\frac{\gamma_{HA^-} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^{--}}}$ zawiera współczynniki aktywności 2 jonów jed-

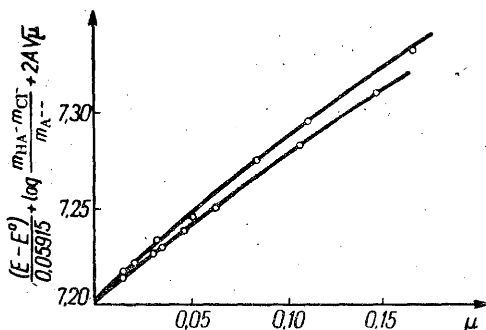
nowartościowych w liczniku i 1 dwuwartościowego w mianowniku, więc różni się on bardziej od jedności niż odpowiadający mu wyraz w równaniach (14) i (21); zwykła ekstrapolacja jest zatem mniej dokładna. Posługując się postacią rozwiniętą równania Debye'a—Hückela

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{\mu} + C\mu$$

można wyrażenie (22) napisać w sposób następujący:

$$\frac{F(E-E^0)}{2{,}303RT} + \lg \frac{m_{HA^-} \cdot m_{Cl^-}}{m_{A^{--}}} + 2A\sqrt{\mu} = C\mu - \lg K_2. \qquad (23)$$

Badając graficznie zależność lewej strony równania, gdzie A wynosi 0,509 w temperaturze 25°C, od siły jonowej μ, powinno się otrzymać w przybliżeniu linię prostą; gdy $\mu = 0$, odcinek na osi rzędnych równa się wartości $-\lg K_2$. Na rysunku 87 przedstawiono wyniki otrzymane dla drugiej stałej dysocjacji kwasu fosforowego; krzywa górna odpowiada ogniwom zawierającym sole KH_2PO_4 i Na_2HPO_4, a dolna — ogniwom z odpowiednimi dwiema solami sodowymi o innym stosunku ilościowym. W tym przypadku kwasem jest $H_2PO_4^-$; stała jego dysocjacji jest równa antylogarytmowi liczby $-7{,}206$, czyli $K_2 = 6{,}223 \cdot 10^{-8}$ w temperaturze 25°C [12].



87. Druga stała dysocjacji kwasu o-fosforowego.

Jeżeli stosunek $\frac{K_1}{K_2}$ dla dwóch kolejnych stopni dysocjacji jest mniejszy od 10^3, to przy oznaczaniu K_1 i K_2 należy włączyć wyrazy $m_{A^{--}}$ i m_{H_2A}, które dotychczas pomijano. Obliczenie tych wyrazów oraz m_{H^+} i m_{OH^-} wymaga znajomości przybliżonych wartości K_1 i K_2, tak że chociaż obliczenie jest teoretycznie możliwe, to praktycznie jest ono uciążliwe. Wydaje się, że dotychczas nie wykonano jeszcze za pomocą ogniw bez potencjału dyfuzyjnego pełnych oznaczeń stałych dysocjacji kwasów dwuzasadowych, których $\frac{K_1}{K_2}$ jest mniejsze od 10^3.

Wyznaczanie stałych dysocjacji za pomocą przybliżonych metod opartych na pomiarach SEM. Jeżeli z pewnych powodów niewygodne lub nie-

pożądane jest wykonywanie dużej liczby pomiarów koniecznych do dokładnego oznaczenia stałych dysocjacji metodą pomiaru przewodnictwa lub SEM ogniw bez potencjału dyfuzyjnego, można stosować metodę przybliżonego oznaczenia tych stałych na drodze pomiaru SEM ogniw z potencjałem dyfuzyjnym. Metody te polegają na oznaczeniu stężenia lub aktywności jonów wodorowych w roztworach zawierających szereg mieszanin kwasu i jego soli, powstającej na ogół dzięki dodaniu określonych ilości mocnej zasady do znanej ilości kwasu. Metody oznaczania aktywności jonów wodorowych opisano w rozdziale X, a podstawa teoretyczna metody wyznaczania stałych dysocjacji zostanie omówiona dalej.

Jeżeli a oznacza stężenie początkowe (molarność) słabego lub umiarkowanie słabego kwasu HA, a b — ilość mocnej jednowodorotlenowej zasady MOH, dodanej w pewnej chwili do kwasu, to b równe jest m_{M^+}, tj. stężeniu molarnemu jonów M^+ w danej chwili, ponieważ można przyjąć, że powstająca wskutek zobojętnienia sól MA jest całkowicie zdysocjowana. Kwas HA zobojętnia się tylko częściowo, tworząc jony A^-; wobec tego

$$a = m_{HA} + m_{A^-} . \tag{24}$$

Ponieważ roztwór powinien być elektrycznie obojętny, więc suma naboi dodatnich powinna być równa sumie naboi ujemnych, skąd

$$m_{M^+} + m_{H^+} = m_{A^+} + m_{OH^-}$$

albo

$$b + m_{H^+} = m_{A^-} + m_{OH^-} . \tag{25}$$

Stałą dysocjacji K_a kwasu HA można wyrazić w sposób następujący:

$$K_a = \frac{a_{H^-} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = a_{H^+} \frac{m_{A^-}}{m_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} .$$

i jeżeli wyeliminujemy m_{A^-} i m_{HA} za pomocą równań (24) i (25), otrzymamy

$$a_{H^+} = K_a \frac{a - b - m_{H^+} + m_{OH^-}}{b + m_{H^+} - m_{OH^-}} \cdot \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} . \tag{26}$$

Definiując B w sposób następujący:

$$B \equiv b + m_{H^+} - m_{OH^-}$$

można przekształcić równanie (26)

$$a_{H^+} = K_a \frac{a - B}{B} \cdot \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} ,$$

a po zlogarytmowaniu

$$\lg a_{H^+} = \lg K_a' + \lg \frac{a - B}{B} + \lg \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}}.$$

Na str. 344 podano, że *pH*, czyli tzw. wykładnik stężenia jonów wodorowych w roztworze jest równy $-\lg a_{H^+}$; analogicznie można wprowadzić symbol pK_a jako *wykładnik dysocjacji* i zastąpić nim $-\lg K_a$. Otrzymamy wtedy

$$pH = pK_a + \lg \frac{B}{a - B} + \lg \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}. \tag{27}$$

Zgodnie z teorią Debye'a—Hückela w postaci rozwiniętej można napisać

$$\lg \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} = -A \sqrt{\mu} - C \mu \tag{28}$$

pamiętając, że A^- jest jonem jednowartościowym, a HA cząsteczką niezdysocjowaną. Równanie (27) przybierze zatem następującą postać:

$$pH = pK_a + \lg \frac{B}{a - B} - A \sqrt{\mu} + C \mu, \tag{29}$$

skąd

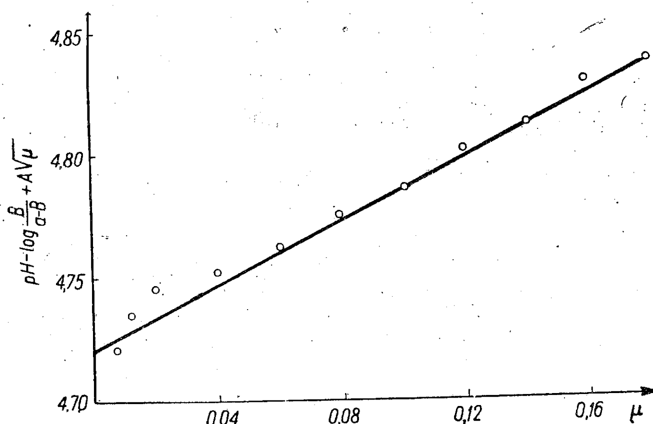
$$pH - \lg \frac{B}{a - B} + A \sqrt{\mu} = pK_a + C \mu.$$

Wykreślając zależność lewej strony tego równania dla szeregu mieszanin kwasów i zasad jako funkcję siły jonowej roztworu otrzymujemy dla $\mu = 0$ odcinek na osi rzędnych równy pK_a, tj. $-\lg K_a$.

Metody wyznaczania *pH* roztworu zostaną opisane w rozdziale następnym, obecnie podamy metodę wyznaczania *B* i μ. Jeżeli stężenie jonów wodorowych w roztworze przekracza 10^{-4} gramojonów na litr, tj. jeżeli rozpuszczony kwas ma moc średnią, to stężenie jonów wodorotlenowych m_{OH^-} jest mniejsze niż 10^{-10}. Można zatem pominąć tę wielkość wobec m_{H^+} i *B* stanie się wtedy równe $b + m_{H^+}$. Odwrotnie, w przypadku bardzo słabego kwasu o stężeniu jonów wodorowych niższym niż 10^{-10} gramojonów na litr można pominąć m_{H^+} i *B* będzie równe $b + m_{OH^-}$. Dla roztworów o pośrednim stężeniu jonów wodorowych, tzn. od 10^{-4} do 10^{-10} gramojonów na litr, różnica $m_{H^+} - m_{OH^-}$ jest mała i można przyjąć, że $B = b$. Wartości *a* i *b* można znaleźć na podstawie znanych ilości kwasu i zasady użytych do przyrządzenia danej mieszaniny, a m_{H^+} i m_{OH^-} łatwo można wyznaczyć na podstawie zależności $m_{H^+} = \frac{a_{H^+}}{\gamma_{H^+}}$ i $m_{H^+} \cdot m_{OH^-} = k_w$, przy czym $k_w = 10^{-14}$ w temperaturze

25°C (por. str. 398). Wielkość a_{H^+} określa się z pomiaru *pH*, a γ_{H^+} oblicza się z wystarczającą dokładnością na podstawie równania Debye'a—Hückela. Siła jonowa roztworu μ jest równa $b + m_{H^+} - m_{OH^-}$; z wyjątkiem początku zobojętniania, gdy *b* jest małe, można przyjąć, że μ jest równe *b*.

Dane [13] otrzymane dla kwasu octowego w temperaturze 25°C przedstawiono na rysunku 88. Punkty leżą tu w przybliżeniu na linii pro-



88. Stała dysocjacji kwasu octowego.

stej, a wielkość odcinka na osi rzędnych, gdy siła jonowa jest równa zeru, wynosi $pK_a = 4{,}72$. Różnicę między tą wartością i wartością poprzednio podaną należy przypisać niedokładności standaryzacji skali *pH* (patrz przypis na str. 412).

Zamiast opisanej metody graficznej stosuje się zwykle równanie (27); wartości *pH* i *B* znajduje się dla każdego roztworu i następnie oblicza się odpowiednie wartości pk_a. Poprawkę uwzględniającą aktywność można wprowadzić na podstawie równania (28), a ponieważ *A* jest znane, *C* można obliczyć w sposób przybliżony lub wprost pominąć, gdyż ma ono małą wartość. Można postępować również i w inny sposób. Wartości doświadczalne pK_a otrzymane bez uwzględnienia współczynników aktywności można wykreślić w zależności od siły jonowej i ekstrapolować do rozcieńczenia nieskończenie wielkiego.

Jeżeli *B* jest równe $\frac{1}{2}a$ i roztwór jest stosunkowo rozcieńczony, tak że wyrazy zawierające siłę jonową są małe, to równanie (29) sprowadza się do równania następującego:

$$pH = pk_a.$$

Jeżeli pH roztworu zawarte jest między 4 i 10, to wartość B można przyjąć za równą b, z czego wynika, że jeżeli $b = \frac{1}{2}a$, to pH roztworu równe jest w przybliżeniu pk_a kwasu. Innymi słowy, pH roztworu kwasu zobojętnionego w połowie, tj. roztworu zawierającego równoważne ilości kwasu i jego soli, jest równe pk_a. Z faktu tego korzysta się często dla przybliżonego oznaczenia funkcji dysocjacji.

Kwasy dwuzasadowe. Rozumowanie podane poprzednio stosuje się dla dowolnego stopnia dysocjacji kwasu wielozasadowego, jeżeli stała dysocjacji danego stopnia różni się o czynnik wynoszący co najmniej 10^3 od stałej dysocjacji bezpośrednio poprzedzającego lub następującego etapu dysocjacji. Poprawka uwzględniająca aktywność zgodnie z równaniem (28) zależy od naboju cząsteczki kwasu niezdysocjowanego i odpowiedniego anionu. Jeżeli naboje są równe odpowiednio $r - 1$ i r, to zgodnie z rozwiniętą postacią równania Debye'a—Hückela

$$\lg \frac{\gamma_r}{\gamma_{r-1}} = -A\,[r^2 - (r-1)^2]\sqrt{\mu} + C\mu = -A\,(2r-1)\sqrt{\mu} + C\mu,$$

tak że w przypadku kwasu wielozasadowego równanie stałej dysocjacji (29) dla r-tego stopnia dysocjacji ma postać

$$pH = pK_r + \lg \frac{B}{a - B} - A\,(2r-1)\sqrt{\mu} + C\mu. \tag{30}$$

Jeżeli stałe dysocjacji kolejnych etapów są stosunkowo bliskie co do wielkości, to konieczne jest zastosowanie bardziej skomplikowanej metody obliczania [14]. Dla kwasu dwuzasadowego H_2A stałe dysocjacji stopnia pierwszego i drugiego można przedstawić w postaci analogicznej do podanej poprzednio

$$K_1 = a_{H^+} \cdot \frac{m_{HA^-}}{m_{H_2A}} \cdot \frac{\gamma_{HA^-}}{\gamma_{H_2A}} \quad \text{i} \quad K_2 = a_{H^+} \cdot \frac{m_{A^{--}}}{m_{HA^-}} \cdot \frac{\gamma_{A^{--}}}{\gamma_{HA^-}}. \tag{31}$$

Jeżeli do roztworu zawierającego kwas H_2A o molarności a dodać b gramorównoważników mocnej zasady jednowodorotlenowej MOH, to roztwór będzie zawierał jony H^+, M^+, HA^-, A^{--} i OH^-. Zgodnie z warunkiem elektroobojętności roztworu

$$m_{M^+} + m_{H^+} = m_{HA^-} + 2m_{A^{--}} + m_{OH^-},$$

gdzie współczynnik 2 przed $m_{A^{--}}$ pojawia się ze względu na to, że jony A^{--} mają dwa naboje ujemne. Zastępując w równaniu tym, podobnie jak poprzednio, stężenie jonów M^+, tj. m_{M^+}, przez b, otrzymamy

$$b + m_{H^+} = m_{HA^-} + 2m_{A^{--}} + m_{OH^-}. \tag{32}$$

Początkowa ilość kwasu a będzie równoważna sumarycznej ilości nie zobojętnionego kwasu H_2A oraz jonów HA^- i A^{--}, znajdujących się w roztworze w dowolnej chwili

$$a = m_{H_2A} + m_{HA^-} + m_{A^{--}}, \tag{33}$$

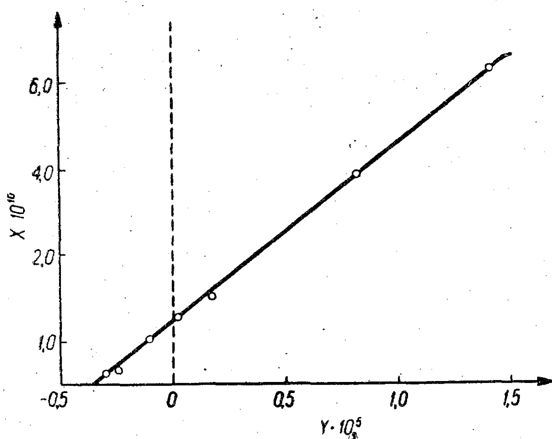
Jeżeli, podobnie jak poprzednio, zdefiniujemy B jako

$$B = b + m_{H^+} - m_{OH^-},$$

to można wykazać, że równania (31), (32) i (33) prowadzą do zależności

$$a_{H^+}^2 \cdot \frac{B}{2a - B} \cdot \frac{\gamma_{A^{--}}}{\gamma_{H_2A}} = a_{H^+} \cdot \frac{a - B}{2a - B} \cdot \frac{\gamma_{A^{--}}}{\gamma_{HA^-}} K_1 + K_1 K_2. \tag{34}$$

Wynika stąd, że jeżeli przedstawi się graficznie lewą stronę (X) tego wyrażenia jako funkcję współczynnika przy K_1 w pierwszym wyrazie



89. Stała dysocjacji kwasu adypinowego.

po prawej stronie równania (Y), otrzyma się linię prostą o współczynniku kierunkowym K_1, wyznaczającą na osi rzędnych odcinek K_1K_2. Obliczanie B opiera się na tych samych zasadach, co i w przypadku kwasów jednozasadowych. W pierwszym etapie zobojętniania, tzn. gdy $a > b$, można przyjąć, że siła jonowa wynosi $b + m_{H^+}$, jak poprzednio; natomiast w drugim etapie, gdy $b > a$, wystarczające jest przybliżenie $2b - a$. Jeżeli roztwory są dostatecznie rozcieńczone, można stosować graniczne prawo Debye'a—Hückela dla obliczenia $\gamma_{A^{--}}$ i stosunku $\frac{\gamma_{A^{--}}}{\gamma_{HA^-}}$, a współczynnik aktywności γ_{H_2A} cząsteczek niezdysocjowanych można przyjąć za równy jedności. Rysunek 89 [15] przedstawia wyniki doświadczalne otrzymane w ten sposób dla kwasu adypinowego; punkty leżą

dość blisko linii prostej, a wartości K_1 i K_1K_2 wynoszą odpowiednio $3{,}80 \cdot 10^{-5}$ i $1{,}43 \cdot 10^{-10}$, tak że K_2 wynosi $3{,}76 \cdot 10^{-6}$.

Druga metoda obliczania stałych dysocjacji polega na tym, że równanie (34) przedstawia się w sposób następujący:

$$X = K_1Y + K_1K_2,$$

gdzie X i Y są równe

$$X \equiv a^2_{H^+} \frac{B}{2a - B} \cdot \frac{\gamma_{A^{--}}}{\gamma_{H_2A}} \quad \text{i} \quad Y \equiv a_{H^+} \frac{a - B}{2a - B} \cdot \frac{\gamma_{A^{--}}}{\gamma_{HA^-}}.$$

Rozwiązania równania (35) mają postać

$$K_1 = \frac{X}{Y + K_2} \quad \text{i} \quad K_2 = \frac{X - K_1Y}{K_1}.$$

Jeżeli w procesie zobojętniania wybierze się dwa punkty, dla których X i Y równe są odpowiednio X' i Y' oraz X'' i Y'', to łatwo można dowieść, że

$$K_1 = \frac{X' - X''}{Y' - Y''} \quad \text{i} \quad K_2 = \frac{X'Y'' - X''Y'}{X'' - X'}.$$

Ponieważ wielkości X i Y można wyznaczyć opisaną już metodą, więc obie stałe dysocjacji kwasu dwuzasadowego można określić z dwóch pomiarów *pH*.

Opisane wyżej metody można rozszerzyć na przypadek kwasów o wyższej zasadowości, niezależnie od wielkości stosunku dwóch kolejnych stałych dysocjacji.

Kolorymetryczne oznaczanie stałych dysocjacji. Metodę kolorymetrycznego oznaczania lub porównywania stałych dysocjacji stosuje się głównie w roztworach niewodnych; używano jej jednak również do badania roztworów wodnych niektórych kwasów. Ogólnie biorąc, metoda ta nadaje się do oznaczeń, jeżeli postać zdysocjowana i niezdysocjowana kwasu lub zasady mają różne widma absorpcyjne w obszarze widzialnym, tj. różną barwę w świetle widzialnym albo w bliskim ultrafiolecie widma. Niezbyt mocny kwas, np. pikrynowy, dysocjuje w znacznym stopniu w wodzie i liczba cząsteczek niezdysocjowanego kwasu HA i jonów A^- są tego samego rzędu. W takich warunkach można dokładnie oznaczyć stałą dysocjacji metodą kolorymetryczną. Na podstawie wstępnych badań roztworów, którym nadano albo charakter tak zdecydowanie kwaśny, że jonizacja uległa całkowitemu cofnięciu, albo charakter tak zdecydowanie alkaliczny, że w roztworze znajduje się tylko sól i jonizacja jest całkowita, można wyznaczyć współczynnik ekstynkcji światła o danej długości fali dla postaci HA lub A^-. Na ogół jony A^- mają in-

tensywniejszą barwę i dlatego właśnie oznacza się zazwyczaj ich współczynnik ekstynkcji. Znając wartość tego współczynnika można wyznaczyć ilość jonów A^- w dowolnym układzie, np. w roztworze wodnym kwasu, zakładając, że spełniane jest prawo Beera*. W roztworze wodnym czystego kwasu o stężeniu *a*, c_{H^+} jest równe c_{A^-}, a stężenie niezdysocjowanego kwasu c_{HA} wynosi $a - c_{H^+}$ albo $a - c_{A^-}$. Jeżeli zatem kolorymetrycznie oznaczymy c_{A^-}, to można bezpośrednio otrzymać funkcję dysocjacji $\frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}}$. Funkcja ta zależy, jak wykazano poprzednio, od siły jonowej ośrodka, a ekstrapolacja tej wielkości do rozcieńczenia nieskończenie wielkiego daje wartość prawdziwej stałej dysocjacji.

Jeżeli kwas jest zbyt słaby, aby po rozpuszczeniu w wodzie mógł dostarczyć znacznej ilości jonów A^-, jak np. p-nitrofenol, to należy stosować zmienioną metodę, która jest jednak prawdopodobnie mniej dokładna. Określoną ilość badanego kwasu dodaje się do nadmiaru „roztworu buforowego" (patrz rozdz. XI) o znanym *pH*. Wybrana wartość *pH* powinna być bliska oczekiwanej wartości pK_a kwasu, aby otrzymany roztwór zawierał w przybliżeniu jednakowe ilości niezdysocjowanego kwasu HA i jonów A^-. Następnie oznacza się ilość HA lub A^- (w zależności od tego, co jest wygodniejsze), badając pochłanianie światła o odpowiedniej długości fali, a odpowiedni współczynnik ekstynkcji uzyskuje się z osobnych pomiarów, jak to opisano wyżej. Jeżeli wyznaczy się w ten sposób c_{A^-}, to można określić c_{HA}, ponieważ jest ono równe $c - c_{A^-}$, gdzie c oznacza stężenie stechiometryczne kwasu. Można w ten sposób obliczyć stosunek $\frac{c_{A^-}}{c_{HA}}$, a ponieważ a_{H^+} w roztworze jest znane z wartości *pH*, więc można obliczyć $\frac{a_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}}$. Do wielu celów, gdy nie potrzeba dużej dokładności, wyrażenie to można przyjąć wprost za równe stałej dysocjacji. Można również ekstrapolować wartość tego wyrażenia dla różnych roztworów do siły jonowej równej zeru. Metodę tę stosuje się do badania kwasów, które wykazują znaczną zmianę barwy w roztworach alkalicznych, np. dla nitrofenoli [16] oraz dla substancji bezbarwnych zarówno w roztworach kwaśnych, jak i alkalicznych, lecz o charak-

---

* Według prawa Beera $\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c d$, gdzie I_0 oznacza natężenie światła padającego, a I — natężenie światła przechodzącego o danej długości fali, dla której współczynnik ekstynkcji wynosi ε; d oznacza grubość warstwy roztworu, a c — jego stężenie. Jeżeli ε jest znane, można określić c z wartości doświadczalnej $\frac{I_0}{I}$.

terystycznym widmie absorpcyjnym w obszarze ultrafioletu, np. dla kwasów benzoesowego i fenylooctowego [17].

Przybliżone metody oznaczania stałych dysocjacji zasad. Opisane metody oznaczania stałych dysocjacji kwasów stosują się również i do zasad; do obliczeń można używać analogicznych równań, przy czym we wszystkich wyrażeniach zastępuje się jon wodorowy jonem wodorotlenowym i odwrotnie. Ponieważ iloczyn a_{H^+} i a_{OH^-} w danej temperaturze ma określoną wartość (por. tabl. 61), więc można obliczyć a_{OH^-} z wartości doświadczalnej a_{H^+}.

Wartości liczbowe stałych dysocjacji. W tablicy 57 podano stałe dysocjacji szeregu kwasów i zasad w temperaturze 25°C, wyznaczone opisanymi poprzednio metodami. Można w pewnym stopniu sądzić o dokładności wartości poszczególnych stałych na podstawie liczby cyfr znaczących [18].

W tablicy podano wartości pK_a i pK_b, ponieważ używa się ich częściej w obliczeniach niż samych stałych dysocjacji. Kwasy i zasady o stałej dysocjacji rzędu 10^{-5}, tj. pK około 5, uważa się zwykle za słabe; gdy stała dysocjacji wynosi np. 10^{-9}, tj. $pK = 9$, to określa się je jako bardzo słabe.

Jeżeli stała dysocjacji wynosi od 10^{-2} do 10^{-3}, to kwas lub zasadę uważa się za umiarkowanie mocne, a jeżeli stała dysocjacji wynosi 10^{-12} lub jeszcze mniej, to używa się określenia „niezwykle słaby".

Tablica 57

Wykładniki stałych dysocjacji kwasów i zasad w temperaturze 25°C.
Jednozasadowe kwasy organiczne

Kwas	pK_a	Kwas	pK_a
Mrówkowy	3,751	Benzoesowy	4,20
Octowy	4,756	o-Chlorobenzoesowy	2,92
Propionowy	4,874	m-Chlorobenzoesowy	3,82
n-Masłowy	4,820	p-Chlorobenzoesowy	3,98
Izomasłowy	4,821	p-Bromobenzoesowy	3,97
n-Walerianowy	4,86	p-Oksybenzoesowy	4,52
Trójmetylooctowy	5,05	p-Nitrobenzoesowy	3,42
Dwuetylooctowy	4,75	p-Toluilowy	4,37
Chlorooctowy	2,870	Fenylooctowy	4,31
Mlekowy	3,862	cis-Cynamonowy	3,88
Glikolowy	3,831	trans-Cynamonowy	4,44
Akrylowy	4,25	Fenol	9,92

Dwuzasadowe kwasy organiczne

Kwas	pK_1	pK_2	Kwas	pK_1	pK_2
Szczawiowy	1,30	4,286	Pimelinowy	4,51	5,42
Malonowy	2,84	5,695	Korkowy	4,53	5,40
Bursztynowy	4,20	5,60	Maleinowy	2,00	6,27
Glutarowy	4,35	5,42	Fumarowy	3,03	4,48
Adypinowy	4,42	5,41	Ftalowy	2,89	5,42

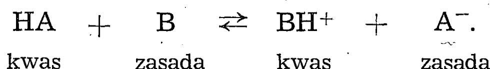
Zasady

Zasada	pK_b	Zasada	pK_b
Amoniak	4,76	Trójetyloamina	3,20
Metyloamina	3,30	Anilina	9,39
Dwumetyloamina	3,13	Benzyloamina	4,63
Trójmetyloamina	4,13	Dwufenyloamina	13,16
Etyloamina	3,25	Pirydyna	8,80
Dwuetyloamina	2,90	Piperydyna	2,88

Kwasy nieorganiczne

Siarkowy (drugi stopień)	1,02	Siarkowodorowy	7,2; 11,9
Fosforowy	2,124; 7,206; 12,32	Cyjanowodorowy	9,14
Węglowy	6,35; 10,25	Borowy	9,24

Rozpuszczalniki aprotonowe. Kalorymetryczna metoda oznaczania stałych dysocjacji znalazła specjalne zastosowanie dla rozpuszczalników aprotonowych, jak np. benzen. Rozpuszczalniki te nie wykazują własności ani kwasowych, ani zasadowych i nie przejawiają działania wyrównującego moc kwasów, obserwowanego w przypadku roztworów kwasów w ośrodku protofilowym lub wyrównywania mocy zasad w przypadku roztworów w ośrodku protogenowym (por. str. 365). Można zatem porównywać moc kwasów lub zasad w takich warunkach, w których rozpuszczalnik nie przejawia specyficznego wpływu na proces dysocjacji. Załóżmy, że w ośrodku aprotonowym rozpuszczono pewną ilość kwasu HA i dodano znanej ilości zasady B; mimo że poszczególne substancje, tj. kwas lub zasada, same nie mogą przejawiać swoich cech, jednak mogą one wykazywać swą kwasowość lub zasadowość, gdy znajdują się razem w roztworze, tak że ustala się równowaga kwas-zasada o zwykłej postaci

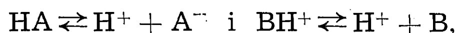


$$\underset{\text{kwas}}{HA} + \underset{\text{zasada}}{B} \rightleftarrows \underset{\text{kwas}}{BH^+} + \underset{\text{zasada}}{A^-}.$$

Stosując do tej równowagi prawo działania mas otrzymamy

$$K = \frac{c_{BH^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA} \cdot c_B} \cdot \frac{f_{BH^+} \cdot f_{A^-}}{f_{HA} \cdot f_B}. \tag{36}$$

Jeżeli weźmiemy pod uwagę jedynie podstawową dysocjację kwasów HA i BH^+ z odszczepieniem jednego protonu



$$HA \rightleftarrows H^+ + A^- \quad i \quad BH^+ \rightleftarrows H^+ + B,$$

gdzie H^+ oznacza proton, to podstawowe stałe dysocjacji będą wynosiły odpowiednio*

$$K_{HA} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \quad i \quad K_{BH^+} = \frac{a_{H^+} \cdot a_B}{a_{BH^+}}. \tag{37}$$

Porównanie tych wyrażeń ze stałą równowagi w równaniu (36) wykazuje, że

$$K = \frac{K_{HA}}{K_{BH^+}}.$$

K równe jest zatem stosunkowi podstawowych stałych dysocjacji kwasów HA i BH^+ przy czym BH^+ jest kwasem sprzężonym z dodaną zasadą B.

Jeżeli barwa zasady B różni się od barwy sprzężonego z nią kwasu BH^+, to można oznaczyć c_B lub c_{BH^+} przez pomiar pochłaniania światła. Ponieważ skład stechiometryczny roztworu jest znany, więc można znaleźć wszystkie cztery wartości stężeń c_{HA}, c_{A^-}, c_B i c_{BH^+}, a zatem i obliczyć K z równania (36), pomijając wyraz zawierający współczynniki aktywności. Można w ten sposób otrzymać przybliżony stosunek stałych dysocjacji kwasów HA i BH^+. Następnie powtarza się pomiar biorąc drugi kwas HA′ i tę samą zasadę B; z dwu wartości K można obliczyć stosunek stałych dysocjacji HA i HA′. Metodę tę można stosować dla szeregu kwasów przez wprowadzanie innych zasad w miarę powiększania liczby kwasów [19].

Ze względu na niskie wartości stałej dielektrycznej rozpuszczalników aprotonowych istnieją tu znaczne ilości par i trypletów jonowych, lecz metodami spektrochemicznymi nie można ich odróżnić od zwykłych jonów; oznaczenie ilości jonów swobodnych, konieczne do obliczeń, jest zatem błędne. Pomijany poprzednio wyraz, zawierający współczynniki aktywności, może w tym przypadku mieć znaczną wartość. Można jednak zmniejszyć wpływ tego wyrazu traktując jon B^- jako zasadę ujemnie naładowaną. Wyraz ten będzie wtedy równy $\frac{f_{HA} \cdot f_{B^-}}{f_{A^-} \cdot f_{BH}}$, tj. będzie on

* W wyrażeniu tym a_{H^+} oznacza aktywność protonów.

zawierał w liczniku i mianowniku współczynniki aktywności cząsteczek obojętnych i jonów jednowartościowych, a więc będzie się niewiele różnił od jedności.

Funkcja kwasowa. Tak zwana funkcja kwasowa H_0 jest dość interesująca w związku z działaniem katalitycznym roztworów silnie kwaśnych. Funkcję tę określa się względem dodawanej elektroobojętnej zasady B i stanowi ona miarę zdolności roztworu przenoszenia protonu do zasady [20]

$$H_0 = -\lg \frac{a_{H^+} \cdot f_B}{f_{BH^+}}. \tag{38}$$

Są podstawy do przyjęcia, że ułamek $\frac{f_B}{f_{BH^+}}$ jest praktycznie jednakowy dla wszystkich zasad tego samego typu i dlatego można uważać, że funkcja kwasowa nie zależy od natury zasady B. Połączenie równania (38) ze zwykłą definicją K_a, tj. stałą dysocjacji kwasu BH^+, daje

$$H_0 = pK_a + \lg \frac{c_B}{c_{BH^+}}. \tag{39}$$

Na podstawie tego równania można określić funkcję kwasową dowolnego roztworu kwasu. W tym celu do badanego roztworu dodaje się niewielkiej ilości zasady B o znanym pK_{BH^+} i oznacza się kolorymetrycznie stosunek $\frac{c_B}{c_{BH^+}}$. W ten sposób oznaczono funkcję kwasową szeregu mieszanin kwasów nadchlorowego, siarkowego i mrówkowego z wodą.

Stosując metodę odwrotną można równanie (39) wykorzystać również do obliczenia stałych dysocjacji kwasów BH^+, sprzężonych z najsłabszymi zasadami w ośrodkach silnie kwaśnych o znanej funkcji kwasowej. Względne ilości B i BH^+ można wyznaczyć na drodze odpowiednich pomiarów absorpcji światła. Metodę tę stosowano do zbadania szeregu zasad, które są zbyt słabe, aby ich własności zasadowe mogły w wodzie wystąpić. W tablicy 58 podano wyniki otrzymane w kilku przypadkach. Liczby w nawiasach podają wartości przyjęte za wyjściowe dla każdego rozpuszczalnika [21].

Jak widać z tablicy, wszystkie podane stałe dysocjacji są oparte na wartości $pK_a = 2{,}80$ dla kwasu sprzężonego z aminoazobenzenem, którą przyjęto jako wartość normalną dla roztworu wodnego. Podane w tablicy 58 wyniki nie zależą, jak się wydaje, od ośrodka kwasowego użytego jako rozpuszczalnika i odnoszą się do stałych dysocjacji różnych sprzężonych kwasów BH^+ w roztworach wodnych. Same wykładniki dysocjacji pK_b zasad (B) można otrzymać przez odjęcie od pK_w, tj. od 14, odpowied-

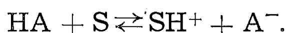
Tablica 58

Wykładniki stałych dysocjacji pK_a kwasów sprzężonych

Zasada	Rozpuszczalnik			
	$HCl-H_2O$	$H_2SO_4-H_2O$	$HClO_4-H_2O$	HCO_2H
Aminoazobenzen	(28,0)	—	—	—
Benzoazodwufenyloamina	1,52	—	—	—
p-Nitroanilina	1,11	(1,11)	(1,11)	—
o-Nitroanilina	—0,17	—0,13	—0,19	(—0,17)
p-Chloronitroanilina	—0,91	—0,85	—0,91	—0,94
p-Nitrodwufenyloamina	—	—2,38	—	—2,51
2,4-Dwuchloro-6-nitroanilina	—	—3,22	—3,18	—3,31
p-Nitroazobenzen	—	—3,35	—3,35	—3,29
2,4-Dwunitroanilina	—	—4,38	—4,43	—
Benzoacetofenon	—	—5,61	—	—
Antrachinon	—	—8,15	—	—
2,4,6-Trójnitroanilina	—	—9,29	—	—

nich wartości pK_a dla BH^+. Jak widać, wiele zasad podanych w tablicy 58 należy do niezwykle słabych; tak np. stała dysocjacji 2,4,6-trójnitroaniliny wynosi zaledwie $5 \cdot 10^{-24}$.

Wpływ rozpuszczalnika na stałe dysocjacji. Dysocjację kwasu o cząsteczkach pozbawionych naboju HA w rozpuszczalniku S można przedstawić następująco:



$$HA + S \rightleftarrows SH^+ + A^-.$$

Na skutek dysocjacji z dwóch nie naładowanych cząsteczek powstają jony ujemny i dodatni. Ponieważ w miarę wzrostu stałej dielektrycznej ośrodka maleje przyciąganie między dwiema cząstkami o nabojach przeciwnych, należy oczekiwać, że gdy inne czynniki będą mniej lub więcej ustalone, wzrost stałej dielektrycznej rozpuszczalnika wywoła wzrost stałej dysocjacji elektroobojętnego kwasu. Stwierdzono doświadczalnie, zgodnie z przewidywaniami, że zastąpienie wody, jako rozpuszczalnika, alkoholem etylowym zmniejsza stałą dysocjacji nie naładowanego kwasu karboksylowego 10^5 lub 10^6 razy. Ta sama zmiana rozpuszczalnika zmniejsza stałą dysocjacji nie naładowanej zasady 10^3 do 10^4 razy.

Jeżeli kwasem jest jon dodatni, np. NH_4^+, lub zasadą jon ujemny, np. $CH_3CO_2^-$, to w procesie dysocjacji nie następuje rozdzielenie naboi



$$NH_4^+ + S = SH^+ + NH_3$$

lub



$$CH_3CO_2^- + HS = CH_3CO_2H + S^-.$$

Można zatem oczekiwać, że w tym przypadku wpływ zmiany stałej dielektrycznej ośrodka będzie mały; istotnie, stałe dysocjacji dla roztworów w wodzie i w alkoholu etylowym nie różnią się znacznie od siebie. Tak np. pK_a kwasu NH_4^+ wynosi około 9,3 w wodzie i 11,0 w alkoholu metylowym. Należy zauważyć, że w powyższych rozważaniach nie brano pod uwagę różnic zdolności przyłączania protonu przez cząsteczki rozpuszczalnika; wnioski podane stosują się zatem do szeregu rozpuszczalników o zbliżonych własnościach, np. do rozpuszczalników zawierających grupę wodorotlenową.

Ilościowe rozważanie zagadnienia wpływu ośrodka na stałe dysocjacji kwasów, eliminujące wpływ zdolności przyłączania protonu przez rozpuszczalnik, wymaga porównania stałych dysocjacji szeregu kwasów z wartością tej stałej kwasu, przyjętego za kwas wzorcowy. Rozpatrzmy roztwór kwasu HA w rozpuszczalniku S; stała jego dysocjacji wynosi

$$K_a = \frac{a_{SH^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}},$$

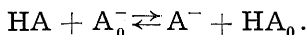
a dla kwasu wzorcowego HA_0 w tym samym rozpuszczalniku

$$K_0 = \frac{a_{SH^+} \cdot a_{A_0^-}}{a_{HA_0}};$$

ponieważ SH^+ jest jednakowe w obu przypadkach, więc

$$\frac{K_a}{K_0} = \frac{a_{A^-} \cdot a_{HA_0}}{a_{A_0^-} \cdot a_{HA}} = K,$$

gdzie K oznacza stałą równowagi reakcji między dwoma układami kwas-zasada



$$HA + A_0^- \rightleftarrows A^- + HA_0.$$

Znormalizowany potencjał termodynamiczny tej reakcji wyraża się zależnością

$$-\Delta G^0 = RT \ln K = 2{,}30RT \lg K,$$

gdzie wartość $\lg K$, równa $\lg \frac{K_a}{K_0}$, wynosi $pK_0 - pK_a$.

Można przyjąć, że ta zmiana potencjału termodynamicznego składa się z wyrazu nieelektrostatycznego ΔG_n i elektrostatycznego ΔG_{el}, równego dodatniemu przyrostowi elektrostatycznego potencjału termodynamicznego podczas ładowania jonu A^- i wyładowywania jonów A_0^- w ośrodku o stałej dielektrycznej D. Zgodnie z równaniem Borna (patrz str. 314 [13]) przyrost elektrostatycznego potencjału termodynamicznego

na mol podczas ładowania jednowartościowych jonów kulistych wynosi

$$\Delta G_{el} = \frac{N\varepsilon^2}{2Dr},$$

a w rozpatrywanym przypadku podczas ładowania jonów A^- i wyładowywania jonów A_0^-

$$\Delta G_{el} = \frac{N\varepsilon^2}{2D}\left(\frac{1}{r_{A^-}} - \frac{1}{r_{A_0^-}}\right),$$

gdzie r_{A^-} i $r_{A_0^-}$ oznaczają promienie odpowiednich jonów kulistych. Wynika stąd, że

$$-\ln K = \frac{\Delta G_n}{RT} + \frac{N\varepsilon^2}{2DRT}\left(\frac{1}{r_{A^-}} - \frac{1}{r_{A_0^-}}\right).$$

Jeżeli efektywne promienie obu jonów w szeregu rozpuszczalników są w przybliżeniu stałe, to otrzymamy zależność

$$-\lg K = \frac{\Delta G_n}{2{,}3RT} + \frac{a}{D},$$

gdzie a jest wyrazem stałym. Wobec tego zależność $-\lg K$, tj. $-\lg\frac{K_a}{K_0}$, od $\frac{1}{D}$ (odwrotności stałej dielektrycznej rozpuszczalnika) powinna graficznie wyrażać się linią prostą; odcinek na osi rzędnych dla $\frac{1}{D} = 0$, tj. dla nieskończenie wielkiej stałej dielektrycznej, da wartość logarytmu stałej dysocjacji kwasu HA w warunkach, w których nie ma zjawisk elektrostatycznych.

Pomiary stałych dysocjacji kwasów karboksylowych, np. podstawionych kwasów octowego i benzoesowego, w wodzie, alkoholu etylowym i metylowym oraz glikolu etylenowym, oparte o kwas octowy i benzoesowy jako wzorce, wykazują dobrą zgodność z oczekiwanymi wynikami [22]. Wartości $-\lg\frac{K_a}{K_0}$ wyrażone graficznie w zależności od $\frac{1}{D}$ leżą na linii prostej dla każdego kwasu, o ile D jest większe od 25. Nachylenie tej prostej zmienia się jednak w zależności od natury kwasu, tak że z dwóch kwasów mocniejszy w jednym ośrodku może okazać się słabszym w drugim. Porównanie stałych dysocjacji szeregu kwasów w danym rozpuszczalniku może wobec tego prowadzić do fałszywych wniosków, ponieważ w innym rozpuszczalniku można otrzymać inne uszeregowanie

kwasów według ich mocy. Proponowano, aby do porównywania stałych dysocjacji kwasów ekstrapolować wyniki do wartości stałej dielektrycznej równej nieskończoności; w tym przypadku eliminowałoby się elektrostatyczne działanie rozpuszczalnika.

Próby sprawdzenia liniowej zależności między $-\lg K$ i $\frac{1}{D}$ w szeregu mieszanin dwuoksanu i wody wykazały znaczne odstępstwa między danymi teoretycznymi i doświadczalnymi [23]. Dodanie dwuoksanu do wody wywołuje znacznie większy spadek dysocjacji niż można byłoby oczekiwać na podstawie zmiany stałej dielektrycznej ośrodka. Ponieważ badane kwasy organiczne rozpuszczają się lepiej w dwuoksanie niż w wodzie, więc jest możliwe, że cząsteczki pierwszego rozpuszczalnika orientują się głównie dokoła anionu kwasu. Dzięki temu efektywna stała dielektryczna wokół tego anionu jest mniejsza niż w całej objętości roztworu. W ten sposób można wyjaśnić nieoczekiwanie niskie wartości stałej dysocjacji w mieszaninach dwuoksan-woda.

Zależność stałej dysocjacji od temperatury. Jak widać z przytoczonych w tablicy 59 danych dotyczących kwasów tłuszczowych, stałe dysocjacji szeregu kwasów pozbawionych naboju prawie nie zależą od temperatury.

Tablica 59

Wpływ temperatury na stałą dysocjacji

	Temperatura, °C						
	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
Mrówkowy	1,638	1,728	1,765	1,768	1,716	1,650	$1{,}551 \cdot 10^{-4}$
Octowy	1,657	1,729	1,753	1,750	1,703	1,633	$1{,}542 \cdot 10^{-5}$
Propionowy	1,274	1,326	1,338	1,326	1,280	1,229	$1{,}160 \cdot 10^{-5}$
n-Masłowy	1,563	1,576	1,542	1,484	1,395	1,302	$1{,}199 \cdot 10^{-5}$

Dokładniejsza analiza tych liczb wykazuje, że w każdym przypadku podwyższenie temperatury wywołuje początkowo wzrost stałej dysocjacji, a następnie spadek. Prawidłowość ta ma charakter ogólny. Harned i Embree [24] wykazali, że zależność stałej dysocjacji od temperatury można przedstawić za pomocą następującego ogólnego równania:

$$\lg K_a = \lg K_\Theta - p(t - \Theta)^2,$$

gdzie K_a jest stałą dysocjacji kwasu w temperaturze t, K_Θ — maksymalną wartością K osiąganą w temperaturze Θ, p — stałą. Ciekawy jest fakt, że stała p ma tę samą wartość dla szeregu kwasów, a mianowicie $5 \cdot 10^{-5}$;

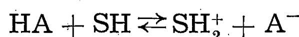
oznacza to, że jeśli wyrazi się graficznie zależność $\lg K_a - \lg K_\Theta$ szeregu kwasów od odpowiednich wartości $t - \Theta$, wszystkie punkty ułożą się na jednej paraboli. Temperatura, w której stała dysocjacji ma wartość maksymalną, zależy od natury kwasu; w przypadku kwasu octowego wynosi ona 22,6°C, w przypadku zaś innych kwasów stwierdzono temperatury wyższe i niższe od 22,6°C. Dla pewnych kwasów, jak np. chlorooctowego i dla pierwszego stopnia dysocjacji kwasu fosforowego, maksimum stałej dysocjacji występuje w temperaturach poniżej punktu krzepnięcia wody. Pitzer podał inne równanie [25] wyrażające zależność stałej dysocjacji od temperatury bezwzględnej

$$\lg K = A + \frac{B}{T} - 20 \lg T,$$

gdzie A i B są wyrazami stałymi. Równanie to ma podstawy półteoretyczne, oparte o fakty doświadczalne, że zmiana entropii i zmiana entalpii towarzyszące dysocjacji kwasu jednozasadowego są w przybliżeniu stałe dla różnych kwasów.

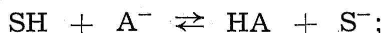
Próbowano wyjaśnić występowanie maksimum stałej dysocjacji. Jak wykazano na str. 392, rozbicie potencjału termodynamicznego dysocjacji kwasu na wyrazy nieelektrostatyczny i elektrostatyczny prowadzi do wniosku, że $\lg K_a$ jest wprost proporcjonalny do wielkości $\frac{1}{D}$, gdzie D oznacza stałą dielektryczną rozpuszczalnika. Ponieważ $\frac{1}{D}$ w przypadku wody rośnie ze wzrostem temperatury, więc wartość $\lg K_a$ wtedy maleje; poza tym podczas podwyższania temperatury występuje normalny wzrost stałej dysocjacji, jako stałej równowagi reakcji endotermicznej. Jednoczesny wpływ obu tych czynników powoduje właśnie występowanie maksimum stałej dysocjacji w określonej temperaturze [26].

Rozpuszczalniki amfiprotonowe. Iloczyn jonowy. W rozpuszczalniku amfiprotonowym i kwas, i sprzężona z nim zasada mogą działać niezależnie. Tak np. dla kwasu HA i sprzężonej z nim zasady A^- w amfiprotonowym rozpuszczalniku SH równowagi kwasowa i zasadowa przedstawiają się następująco:



$$HA + SH \rightleftarrows SH_2^+ + A^-$$

i



$$\underset{\text{kwas}}{SH} + \underset{\text{zasada}}{A^-} \rightleftarrows \underset{\text{kwas}}{HA} + \underset{\text{zasada}}{S^-};$$

SH_2^+ jest jonem wodorowym w danym ośrodku. Jon ten nazywamy niekiedy *jonem lionowym,* a S^- jest anionem albo *jonem lianowym* roz-

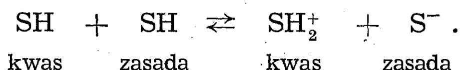
puszczalnika. Zwykłe stałe dysocjacji kwasu HA i sprzężonej zasady A^- można zatem określić następująco:

$$K_a = \frac{a_{SH_2^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \quad \text{i} \quad K_b = \frac{a_{HA} \cdot a_{S^-}}{a_{A^-}},$$

a iloczyn ich wynosi

$$K_a K_b = a_{SH_2^+} \cdot a_{S^-};$$

jest to oczywiście wielkość charakterystyczna danego rozpuszczalnika. Ponieważ rozpuszczalnik jest amfiprotonowy, więc może on zachowywać się sam jak kwas lub zasada; w roztworze powinna zatem zawsze istnieć równowaga



$$\underset{\text{kwas}}{SH} + \underset{\text{zasada}}{SH} \rightleftarrows \underset{\text{kwas}}{SH_2^+} + \underset{\text{zasada}}{S^-}.$$

Jeżeli przyjmiemy, że aktywność cząsteczek niezdysocjowanych rozpuszczalnika jest równa jedności, to stała równowagi K_S tego procesu wynosi

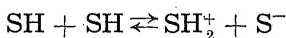
$$K_S = a_{SH_2^+} \cdot a_{S^-}. \tag{41}$$

Określona w ten sposób stała K_S nosi nazwę *iloczynu jonowego* lub *stałej jonizacji* rozpuszczalnika. Czasami spotyka się również termin *stała autoprotolizy*, ponieważ wielkość ta stanowi dla danego rozpuszczalnika miarę samorzutnej tendencji do przekazania protonu od jednej cząsteczki rozpuszczalnika do drugiej. Porównanie równania (40) i (41) wykazuje, że

$$K_a K_b = K_S. \tag{42}$$

Stałe dysocjacji zasady i sprzężonego kwasu są zatem do siebie odwrotnie proporcjonalne, przy czym stałą proporcjonalności stanowi iloczyn jonowy rozpuszczalnika. Jest to ilościowa interpretacja wcześniejszego wniosku, że anion mocnego kwasu, tj. sprzężona zasada tego kwasu, jest słabą zasadą, podczas gdy anion słabego kwasu będzie dość mocną zasadą; prawidłowość tę obserwuje się w przypadku sprzężonych kwasów i zasad mocnych i słabych.

W pewnych przypadkach trzeba oznaczyć stałą dysocjacji samego rozpuszczalnika jako kwasu lub jako zasady; analogicznie do przyjętej wcześniej umowy, dotyczącej zapisu stałej dysocjacji dowolnego kwasu lub zasady, aktywność cząsteczek rozpuszczalnika, biorących udział w reakcji, jest równa jedności. W przypadku równowagi



$$SH + SH \rightleftarrows SH_2^+ + S^-$$

można uważać, że jedna cząsteczka SH działa jako kwas lub zasada, a druga — jako cząsteczka rozpuszczalnika; stała dysocjacji kwasu lub zasady wynosi zatem

$$K_a = K_b = \frac{a_{SH_2^+} \cdot a_{S^-}}{a_{SH}} = \frac{K_S}{a_{SH}}. \tag{43}$$

W wielu przypadkach a_{HS} można zastąpić stężeniem cząsteczek rozpuszczalnika w czystym rozpuszczalniku; tak np. w przypadku wody stężenie cząsteczek wody w molach na litr wynosi $\frac{1000}{18}$, tj. 55,5, a więc stała dysocjacji wody jako kwasu i jako zasady jest równa iloczynowi jonowemu wody podzielonemu przez 55,5.

Iloczyn jonowy wody. Iloczyn jonowy wody jest wielkością specjalnie interesującą. Równowaga reakcji autoprotolizy w przypadku wody ma postać



$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-,$$

a więc w celu oznaczenia iloczynu jonowego K_w można użyć dowolnej z następujących zależności:

$$K_w = a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-} \tag{44}$$

$$= m_{H_3O^+} \cdot m_{OH^-} \cdot \gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_{OH^-} \tag{44a}$$

$$= c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-} \cdot f_{H_3O^+} \cdot f_{OH^-}. \tag{44b}$$

Wyrażając w taki sposób iloczyn jonowy wody zakłada się milcząco, że aktywność wody zawsze jest równa jedności. Jednak w roztworach zawierających substancje rozpuszczone aktywność rozpuszczalnika ulega zmniejszeniu i K_w, zdefiniowane poprzednio, nie będzie stałe, lecz będzie rosło. Aktywność wody w dowolnym roztworze można przyjąć za równą $\frac{p}{p_0}$, gdzie p oznacza prężność pary roztworu, a p_0 — prężność pary czystej wody w tej samej temperaturze. W roztworze o stężeniu 1 gramojon na litr, który można uważać za stosunkowo stężony, aktywność wody jest równa w przybliżeniu 0,98. W większości przypadków zmiana aktywności wody, jak widać, niewiele wpływa na K_w.

Równowaga między jonami H_3O^+ i OH^- istnieje w wodzie czystej i we wszystkich roztworach wodnych. Jeżeli siła jonowa ośrodka jest mała, można przyjąć, że współczynniki aktywności jonów są równe jedności, a zatem iloczyn jonowy wody, oznaczany w tym przypadku symbolem k_w, wynosi

$$k_w = c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-} \text{ (albo } c_{H^+} \cdot c_{OH^-}). \tag{45}$$

Jak to zostanie wykazane dalej, w zwykłej temperaturze k_w wynosi w przybliżeniu 10^{-14} i na razie będziemy używali tej wartości.

W dokładnie obojętnym roztworze i w bardzo czystej wodzie stężenia jonów wodorowych H_3O^+ i wodorotlenowych muszą być sobie równe. W takich warunkach

$$c_{H^+} = c_{OH^-} = 10^{-7} \text{ gramojonów na litr,}$$

a iloczyn wynosi 10^{-14}. Zagadnienie dokładnych doświadczalnych wartości pH zostanie rozpatrzone w rozdziale X, na razie można jednak podać następujące określenie przybliżone:

$$pH \approx -\lg c_{H^+}.$$

W czystej wodzie lub w roztworze obojętnym w zwykłej temperaturze pH wynosi 7. Jeżeli zdefiniujemy pOH w sposób analogiczny jako $-\lg c_{OH^-}$, to dla wody wartość ta musi również wynosić 7.

Logarytmując równanie (45) otrzymujemy w zwykłej temperaturze w przypadku dowolnie rozcieńczonego roztworu wodnego

$$pH + pOH = pk_w = 14, \tag{46}$$

gdzie $pk_w = -\lg k_w$. Jeżeli stężenie jonów wodorowych przekracza 10^{-7} gramojonów na litr, to pH jest mniejsze od 7 i roztwór nosi nazwę kwaśnego; pOH jest oczywiście przy tym większe od 7. Podobnie w roztworze alkalicznym stężenie jonów wodorowych jest mniejsze od 10^{-7} gramojonów na litr, a stężenie jonów wodorotlenowych jest większe od tej wartości; w przypadku tym pH jest większe od 7, a pOH — mniejsze od 7. Zależność między pH, pOH, c_{H^+} i c_{OH^-} w temperaturze 25°C można ująć w sposób następujący:

odczyn:	kwaśny							obojętny
c_{H^+}	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
c_{OH^-}	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}
pH	0	1	2	3	4	5	6	7
pOH	14	13	12	11	10	9	8	7

odczyn:	zasadowy						
c_{H^+}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
c_{OH^-}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-1}	10^{-1}	1
pH	8	9	10	11	12	13	14
pOH	6	5	4	3	2	1	0

Z tablicy tej widać, że wartości pH od 0 do 14 odpowiadają stężeniom jonów wodorowych i wodorotlenowych od jednonormalnego roz-

tworu mocnego kwasu z jednej, do jednonormalnego roztworu mocnej zasady z drugiej strony. Roztwór o stężeniu jonów wodorowych lub o aktywności wyższej niż 1 gramojon na litr miałby ujemną wartość *pH*; wartości *pH* mniejsze od −1 spotyka się rzadko w roztworach wodnych.

Wyznaczanie iloczynu jonowego. Metoda pomiaru przewodnictwa. Ponieważ woda zawiera pewną ilość jonów wodorowych i wodorotlenowych, więc nawet w stanie zupełnie czystym powinna ona wykazywać określone przewodnictwo elektryczne. Najczystszą dotychczas otrzymaną wodą jest woda, którą otrzymali Kohlrausch i Heydweiller [27] przez 48-krotną destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Autorzy ci stwierdzili, że przewodnictwo właściwe tej wody wynosiło w temperaturze 18°C $0{,}043 \cdot 10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}$. Kohlrausch i Heydweiller uważali, że zawiera ona pewne zanieczyszczenia, a przewodnictwo 1 cm^3 zupełnie czystej wody powinno wynosić $0{,}0384 \cdot 10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}$ w temperaturze 18°C. Przewodnictwa równoważnikowe jonów wodorowego i wodorotlenowego w roztworach o bardzo małych stężeniach tych jonów w czystej wodzie można przyjąć za równe wartości przyjętej dla nieskończenie wielkiego rozcieńczenia; w temperaturze 18°C wynoszą one odpowiednio 315,2 i 173,8 $\Omega^{-1}cm^2$, skąd całkowite przewodnictwo jednego gramorównoważnika jonów wodorowych i jednego gramorównoważnika jonów wodorotlenowych w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim wynosi 489,0 $\Omega^{-1}cm^2$. Wynika stąd, że 1 ml wody zawiera

$$\frac{0{,}0384 \cdot 10^{-6}}{489{,}0} = 0{,}78 \cdot 10^{-10} \text{ g-równ} \cdot \text{ml}^{-1}$$

jonów wodorowych lub wodorotlenowych. Stężenie tych jonów wynosi więc $0{,}78 \cdot 10^{-7}$ gramojonów na litr; wobec tego

$$k_w = c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = (0{,}78 \cdot 10^{-7})^2 = 0{,}61 \cdot 10^{-14}.$$

Ponieważ współczynniki aktywności jonów w czystej wodzie nie mogą się znacznie różnić od jedności, wartość ta jest prawdopodobnie bardzo bliska wartości K_w w temperaturze 18°C. W tablicy 60 podano wartości doświadczalne przewodnictwa właściwego oraz K_w w kilku temperaturach od 0 do 50°C.

Tablica 60

Przewodnictwo właściwe i iloczyn jonowy wody

Temperatura, °C	0	18	25	34	50
$\varkappa$, $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$	0,015	0,043	0,062	0,095	$0{,}187 \cdot 10^{-6}$
K_w	0,12	0,61	1,04	2,05	$5{,}66 \cdot 10^{-14}$

Pomiary przewodnictwa wykorzystano również do oznaczania iloczynu jonowego rozpuszczalników amfiprotonowych, jak alkohol etylowy oraz kwasy mrówkowy i octowy.

Metody oznaczania iloczynu jonowego za pomocą pomiarów SEM. W dawniejszych pracach prowadzonych w celu oznaczenia iloczynu jonowego wody na podstawie pomiaru SEM używano ogniw z potencjałem dyfuzyjnym [28]. SEM ogniwa


$$H_2\,(1\ \mathrm{Atm})\,|\,HCl\,(0{,}01\mathrm{n})\,||\,KOH\,(0{,}01\mathrm{n})\,|\,H_2\,(1\ \mathrm{Atm}),$$

w którym zakłada się, że potencjał dyfuzyjny zostaje całkowicie usunięty, można przedstawić za pomocą równania

$$E = \frac{RT}{F}\ln\frac{a'_{H^+}}{a''_{H^+}}, \tag{47}$$

gdzie a'_{H^+} i a''_{H^+} oznaczają aktywność jonów wodorowych w roztworze lewym i prawym, tj. w 0,01n kwasie solnym i w 0,01n wodorotlenku potasowym. Jeżeli w tym ostatnim roztworze a''_{OH^-} oznacza aktywność jonu wodorotlenowego, to

$$a''_{H^+}\cdot a''_{OH^-} = K_w,$$

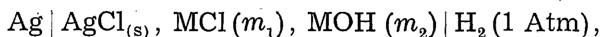
a zastępując a''_{H^+} przez $\frac{K_w}{a''_{OH^-}}$ w równaniu (47) otrzymamy

$$E = \frac{RT}{F}\ln\frac{a'_{H^+}\cdot a''_{OH^-}}{K_w}. \tag{48}$$

Mierząc potencjał każdej z elektrod oddzielnie względem 0,1n elektrody kalomelowej, jako elektrody porównawczej, i uwzględniając w każdym przypadku potencjał dyfuzyjny otrzymano wartość SEM rozważanego ogniwa jako całości; wielkość ta wynosiła 0,5874 V w temperaturze 25°C.

Przyjmując, że współczynniki aktywności jonów w 0,01n roztworach są równe 0,903, otrzymuje się wartości a'_{H^+} i a''_{OH^-}, tj. aktywności jonów wodorowych i wodorotlenowych, odpowiednio w 0,01n kwasie solnym i w 0,01n wodorotlenku potasowym, wynoszące 0,0093; podstawiając te wartości do równania (48) otrzymamy, że $K_w = 1{,}01\cdot 10^{-14}$ w temperaturze 25°C; wartość ta jest prawie identyczna z niektórymi dokładniejszymi wynikami, otrzymanymi ostatnio, jednakże zgodność ta jest przypuszczalnie w pewnym stopniu przypadkowa.

Najlepsza metoda oznaczania iloczynu jonowego wody opiera się [29] na użyciu ogniw bez potencjału dyfuzyjnego, analogicznych do ogniw stosowanych do oznaczania stałych dysocjacji (por. str. 370). SEM ogniwa


$$Ag\,|\,AgCl_{(s)},\ MCl\,(m_1),\ MOH\,(m_2)\,|\,H_2\,(1\ \mathrm{Atm}),$$

gdzie M oznacza metal alkaliczny, np. lit, sód lub potas, wynosi

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}. \tag{49}$$

Biorąc pod uwagę, że $a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_w$ i przyjmując, że aktywność wody jest stała, otrzymamy

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-}}{a_{OH^-}} =$$

$$= E^0 - \frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{Cl^-}}{m_{OH^-}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}},$$

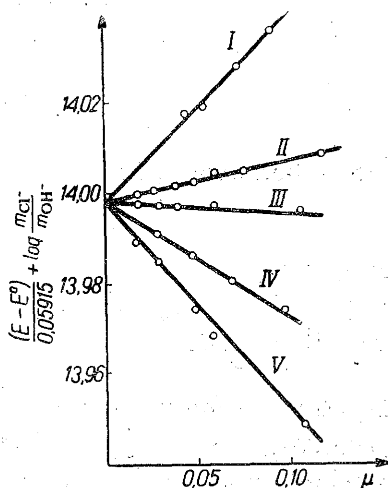
a po przeniesieniu dwóch wyrazów z prawej strony równania na lewą

$$E - E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{Cl^-}}{m_{OH^-}} = - \frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}},$$

skąd

$$\frac{F(E - E^0)}{2{,}303RT} + \lg \frac{m_{Cl^-}}{m_{OH^-}} = -\lg K_w - \lg \frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}}. \tag{50}$$

W rozcieńczeniu nieskończenie wielkim stosunek współczynników aktywności $\frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}}$ jest równy jedności i prawa strona równania jest równa $-\lg K_w$. Wynika stąd, że wykreślając zależność wielkości, odpowiadającej lewej stronie tego równania dla różnych stężeń zasady i chlorku, od siły jonowej roztworu, otrzymuje się odcinek na osi rzędnych, odpowiadających nieskończonemu rozcieńczeniu, równy $-\lg K_w$.

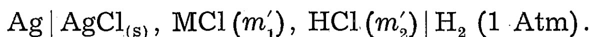


90 Wyznaczanie iloczynu jonowego wody.

Jak wiadomo, w temperaturze 25°C $E^0 = 0{,}2224$ V; zakładając, że MOH i MCl są całkowicie zdysocjowane (co jest słuszne w przypadku stosunkowo rozcieńczonych roztworów) można przyjąć, że m_{Cl^-} i m_{OH^-} są równe odpowiednio m_1 i m_2. Na rysunku 90 podano wyniki dla szeregu ogniw, zawierających chlorek cezowy (I), potasowy (II), sodowy (III), barowy (IV) i litowy (V) łącznie z odpowiednimi wodorotlenkami. Wartości ekstrapolowane do rozcieńczenia nieskończenie wiel-

kiego są zupełnie zgodne. W temperaturze 25°C wartość $-\lg K_w$ wynosi 13,9965, skąd $K_w = 1{,}008 \cdot 10^{-14}$.

Druga metoda oznaczania iloczynu jonowego wody opiera się na połączeniu wzoru wyrażającego SEM rozpatrzonego wyżej ogniwa ze wzorem ujmującym SEM ogniwa



$$Ag \,|\, AgCl_{(s)},\ MCl\,(m_1'),\ HCl\,(m_2') \,|\, H_2\ (1\ \mathrm{Atm}).$$

SEM tego ogniwa wyraża to samo ogólne równanie

$$E' = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a'_{H^+} \cdot a'_{Cl^-}. \tag{51}$$

Dodanie równań (49) i (51) daje

$$E - E' = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{H^+} \cdot a'_{Cl^-}}{a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{m'_{H^+} \cdot m'_{Cl^-}}{m_{H^+} \cdot m_{Cl^-}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma'_{H^+} \cdot \gamma'_{Cl^-}}{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-}} \tag{52}$$

gdzie wielkości ze znakiem „prim" odpowiadają ogniwu zawierającemu kwas solny, a pozostałe — ogniwu zawierającemu zasadę metalu alkalicznego.

Jeżeli siły jonowe w obu ogniwach są równe, a roztwory są dosyć rozcieńczone, to stosunek współczynników aktywności jest bliski jedności i drugi wyraz po prawej stronie równania (52) jest równy zeru; w tych warunkach zatem

$$E - E' = \frac{RT}{F} \ln \frac{m'_{H^+} \cdot m'_{Cl^-}}{m_{H^+} \cdot m_{Cl^-}};$$

biorąc pod uwagę, że

$$K_w = m_{H^+} \cdot m_{OH^-} \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{OH^-},$$

otrzymamy

$$E - E' = \frac{RT}{F} \ln \frac{m'_{H^+} \cdot m'_{Cl^-} \cdot m_{OH^-}}{m_{Cl^-}} + \frac{RT}{F} \ln \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{OH^-} - \frac{RT}{F} \ln K_w. \tag{53}$$

Zgodnie z uogólnionym równaniem Debye'a—Hückela $\lg \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{OH^-}$ można zastąpić przez $-A\sqrt{\mu} + C\mu$, gdzie A oznacza znaną stałą dla wody w danej temperaturze; po przekształceniu równanie (53) przybierze więc postać

$$E - E' - \frac{RT}{F} \ln \frac{m'_{H^+} \cdot m'_{Cl^-} \cdot m_{OH^-}}{m_{Cl^-}} + 2{,}303 \frac{RT}{F} A \sqrt{\mu} =$$

$$= -\frac{RT}{F} \ln K_w + 2{,}303 \frac{RT}{F} C \mu,$$

skąd

$$\frac{F(E-E')}{2{,}303RT} - \lg\frac{m'_{H^+}\cdot m'_{Cl^-}\cdot m_{OH^-}}{m_{Cl^-}} + A\sqrt{\mu} = -\lg K_w + C\mu. \quad (54)$$

Wykreślając wartości lewej strony równania (54) w zależności od siły jonowej μ powinno się w pierwszym przybliżeniu otrzymać linię prostą. Odcinek na osi rzędnych, gdy $\mu = 0$, wynosi $-\lg K_w$. Podobnie jak poprzednio, w celu określenia wartości m'_{H^+}, m'_{Cl^-}, m_{OH^-} i m_{Cl^-} przyjmuje się, że elektrolity HCl, MCl i MOH są zdysocjowane całkowicie.

Harned i jego współpracownicy wykonali wielką liczbę pomiarów SEM ogniw opisanych wyżej rodzajów w zakresie temperatur od 0 do 50°C; doskonałą zgodność wyników otrzymanych przy użyciu różnych soli można przyjąć za dowód dokładności pomiarów.

W tablicy 61 podano wartości iloczynu jonowego wody, otrzymane na podstawie pomiarów SEM ogniw bez potencjału dyfuzyjnego; liczby w ostatniej kolumnie można uważać za najpewniejsze wartości iloczynu jonowego wody.

Tablica 61

Iloczyn jonowy wody wyznaczony na podstawie pomiarów SEM ogniw, zawierających różne chlorki

Temperatura, °C	NaCl	KCl	LiBr	$BaCl_2$	Średnio
0	0,113	0,115	0,113	0,112	$0{,}113\cdot 10^{-14}$
10	0,292	0,293	0,292	0,280	$0{,}292\cdot 10^{-14}$
20	0,681	0,681	0,681	0,681	$0{,}681\cdot 10^{-14}$
25	1,007	1,008	1,007	1,009	$1{,}008\cdot 10^{-14}$
30	1,470	1,471	1,467	1,466	$1{,}468\cdot 10^{-14}$
40	2,914	2,916	—	2,920	$2{,}917\cdot 10^{-14}$
50	5,482	5,476	—	5,465	$5{,}474\cdot 10^{-14}$

Wpływ temperatury na iloczyn jonowy wody. Jak widać z tablicy 61, iloczyn jonowy wody rośnie w miarę podwyższania temperatury; w temperaturze 100°C wynosi on w przybliżeniu $50\cdot 10^{-14}$. Według Harneda i Hamera [30] wartości K_w w zakresie temperatur od 0 do 35°C można dokładnie wyrazić za pomocą równania

$$\lg K_w = -\frac{4787{,}3}{T} - 7{,}1321\lg T - 0{,}010365T + 22{,}801.$$

Biorąc pod uwagę równanie izochory reakcji

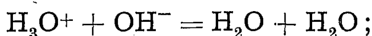
$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

można z podanego równania obliczyć efekt cieplny dysocjacji wody; w 0, 20 i 25°C otrzymano następujące wartości:

Temperatura, °C	0	20	25
Ciepło reakcji, kcal	−14,51	−13,69	−13,48

Wartości te są zupełnie dokładne w roztworze o rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, tj. czystej wodzie.

Jak podano na str. 23 i jak wynika z rozważań niniejszego rozdziału, zobojętnienie mocnego kwasu mocną zasadą w roztworze wodnym można przedstawić następująco:



$$H_3O^+ + OH^- = H_2O + H_2O\,;$$

jest to więc ta sama reakcja, która zachodzi podczas jonizacji wody, tylko biegnie ona w tym przypadku w kierunku przeciwnym. Ciepło zobojętniania oznaczone doświadczalnie wynosi odpowiednio 14,71; 13,69 i 13,41 kcal w temperaturach 0, 20 i 25°C; jak widać, zgodność z wartościami otrzymanymi na podstawie K_w jest doskonała.

Chociaż podana zależność K_w od temperatury jest słuszna tylko w ograniczonym zakresie temperatur, można jednak uważać, że wartość iloczynu jonowego wody oraz stałej dysocjacji kwasów rośnie w miarę podwyższania temperatury i osiąga w stosunkowo wysokiej temperaturze wartość maksymalną, a następnie maleje. Mimo że temperatura, w której występuje maksymalna wartość K_w, powinna leżeć poza zakresem dokonanych ostatnio dokładnych pomiarów iloczynu jonowego wody, to jeszcze w 1910 r. Noyes otrzymał dowody istnienia tego maksimum. Temperatura, w której występuje maksymalny iloczyn jonowy, wynosi około 220°C; K_w wynosi wtedy $460 \cdot 10^{-14}$.

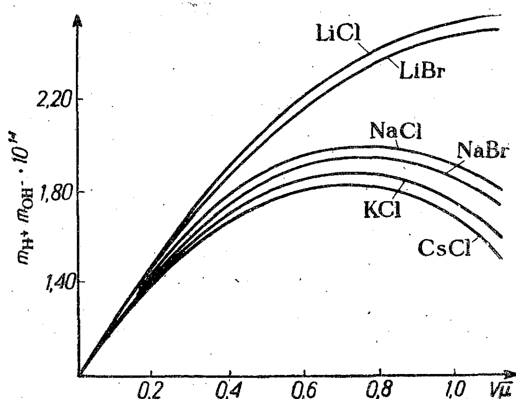
Jonizacja wody w roztworach chlorków. Ogniwa używane do oznaczania iloczynu jonowego wody stosowano również do badań stopnia dysocjacji wody w roztworach chlorków [31]. Ponieważ K_W jest równe $a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$, a $\dfrac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{OH^-}}$ jest równe $m_{H^+} \cdot m_{OH^-}$, więc równanie (53) przybiera po przekształceniu postać następującą:

$$-\frac{RT}{F}\ln m_{H^+} \cdot m_{OH^-} = E - E' - \frac{RT}{F}\ln \frac{m'_{H^+} \cdot m'_{Cl} \cdot m_{OH^-}}{m_{Cl^-}}.$$

Molarny iloczyn jonowy $m_{H^+} \cdot m_{OH^-}$ w roztworze chlorku, znajdującym się w ogniwie, można zatem oznaczyć bezpośrednio na podstawie sił elektromotorycznych E i E' oraz znanych molarności elektrolitów. W czystym roztworze soli chlorowca ilości jonów wodorowych i wodorotlenowych są równe; wobec tego pierwiastek kwadratowy z $m_{H^+} \cdot m_{OH^-}$

jest równy stężeniu tych jonów (w gramojonach na 1000 g wody), które powstały na skutek jonizacji wody w roztworze tego chlorku.

Na rysunku 91 przedstawiono dane doświadczalne dotyczące szeregu chlorków w temperaturze 25°C; jak widać z rysunku, że wzrostem siły jonowej roztworu stopień jonizacji wody początkowo na ogół rośnie, następnie osiąga maksimum i wreszcie maleje. W przypadku soli litu maksimum występuje w roztworach o wyższym stężeniu niż objęte wykresem. Wyjaśnienie takiego przebiegu krzywych jest stosunkowo proste: wyrażenie



91. Zależność molarnego iloczynu jonowego wody od $\sqrt{\mu}$

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}}, \text{ czyli}$$

$$\frac{m_{H^+} \cdot m_{OH^-} \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{OH^-}}{a_{H_2O}},$$

zawierające aktywność wody, powinno mieć wartość stałą we wszystkich roztworach wodnych; ponieważ ze wzrostem siły jonowej roztworu współczynniki aktywności roztworu zawsze początkowo maleją, a następnie rosną (por. rys. 46), podczas gdy a_{H_2O}, tj. $\frac{p^*}{p_0}$, stale maleje, zależność $m_{H^+} \cdot m_{OH^-}$ od siły jonowej powinna mieć zatem postać podaną na rysunku 91. Mimo że $m_{H^+} \cdot m_{OH^-}$ zależy od siły jonowej roztworu, jednak w obliczeniach przybliżonych można przyjąć, że iloczyn jonowy wody k_w w roztworze wynosi około 10^{-14} w zwykłej temperaturze, jeżeli tylko stężenie elektrolitu nie jest zbyt duże.

Zadania

1. Wykazać, że zgodnie z równaniem (10) zależność Λc od $\frac{1}{\Lambda}$ wyraża się linią prostą; sprawdzić dokładność tego (przybliżonego) wyniku na podstawie danych dla kwasu octowego (str. 198) i kwasu α-krotonowego (zadanie 7, rozdz. III).

---

* Ponieważ jako stan podstawowy wody przyjmuje się prężność pary czystej wody p_0, więc aktywność wody w dowolnym roztworze o prężności pary p jest równa $\frac{p}{p_0}$.

2. Na podstawie wartości podanych w zadaniu 1 obliczyć wartości stałych dysocjacji kwasów octowego i α-krotonowego o różnych stężeniach; do obliczeń należy użyć równania (10). Otrzymane wyniki porównać z termodynamicznymi stałymi dysocjacji (rozdz. V).

3. W pomiarach SEM ogniwa



$$Ag \mid AgCl_{(s)},\ NaCl\,(m_1),\ NaP\,(m_2),\ HP\,(m_3) \mid H_2\ (1\ Atm),$$

gdzie HP oznacza kwas propionowy, a wartości m_1 m_2 i m_3 były jednakowe, otrzymano następujące wartości SEM w temperaturze 25°C [32]:

m	*E*	*m*	*E*
$4{,}899 \cdot 10^{-3}$	0,64758	$18{,}669 \cdot 10^{-3}$	0,61311
$8{,}716 \cdot 10^{-3}$	0,63275	$25{,}546 \cdot 10^{-3}$	0,60522
$12{,}812 \cdot 10^{-3}$	0,62286	$31{,}793 \cdot 10^{-3}$	0,59958

Wyznaczyć stałą dysocjacji kwasu propionowego.

4. Walpole [33] zmierzył *pH* szeregu mieszanin, składających się z x ml 0,2n kwasu octowego i $(10 - x)$ ml 0,2n octanu sodowego; otrzymał on następujące wyniki:

x, ml	8,0	7,0	6,0	5,0	4,0	3,0	2,0
pH	4,05	4,27	4,45	4,63	4,80	4,99	5,23

Obliczyć stałą dysocjacji kwasu octowego z równania (27) na podstawie wartości współczynników aktywności jonów octanowych otrzymanych za pomocą zwykłego równania Debye'a — Hückela. Wyznaczyć stałą dysocjacji metodą graficzną, opisaną na str. 381.

5. Miareczkując o-fluorofenol w 30%-owym alkoholu w temperaturze 25°C otrzymano następujące wyniki po dodaniu x ml 0,01n wodorotlenku sodowego do 50 ml 0,01n roztworu fenolu [34]:

x, ml	10	15	20	25	30	40
pH	8,73	9,01	9,20	9,37	9,56	10,00

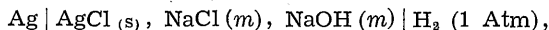
Obliczyć stałą dysocjacji o-fluorofenolu. Współczynniki aktywności anionu należy obliczać ze wzoru $\lg f = -0{,}683\sqrt{\mu} + 2{,}0\,\mu$. Współczynnik aktywności niezdysocjowanego kwasu można przyjąć za równy jedności.

6. Podczas miareczkowania 100 ml 0,005m kwasu bursztynowego x ml 0,01n wodorotlenku sodowego w temperaturze 25°C otrzymano [35] następujące wartości *pH*:

x	*pH*	*x*	*pH*
20,0	4,00	60,0	5,11
30,0	4,28	70,0	5,39
40,0	4,56	80,0	5,68
50,0	4,84	90,0	6,03

Wyznaczyć metodą graficzną (opisaną na str. 384) obie stałe dysocjacji kwasu bursztynowego.

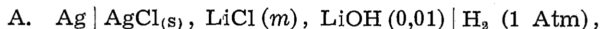
7. SEM ogniwa [36]



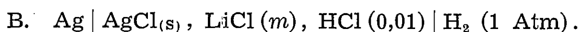
$$Ag \mid AgCl_{(s)},\ NaCl\,(m),\ NaOH\,(m) \mid H_2\ (1\ Atm),$$

w którym stężenia chlorku sodowego i wodorotlenku sodowego są jednakowe, ma w przypadku roztworów rozcieńczonych wartość stałą, równą 1,0508 V w temperaturze 25°C. Obliczyć iloczyn jonowy wody.

8. Otrzymano [37] w temperaturze 25°C następujące wartości SEM ogniw:



A. $Ag \mid AgCl_{(s)},\ LiCl\,(m),\ LiOH\,(0{,}01) \mid H_2\ (1\ Atm)$,



B. $Ag \mid AgCl_{(s)},\ LiCl\,(m),\ HCl\,(0{,}01) \mid H_2\ (1\ Atm)$.

m	E_A	E_B
0,01	1,04979	0,44779
0,02	1,03175	0,43855
0,05	1,00755	0,42282
0,10	0,98883	0,40917
0,20	0,96957	0,39453
0,50	0,94277	0,37235
1,00	0,91992	0,35191
2,00	0,89203	0,32352
3,00	0,87154	0,29959
4,00	0,85407	0,27754

Za pomocą metody opisanej na str. 401 obliczyć na podstawie tych danych wartość iloczynu jonowego wody; wyrazić graficznie zależność molarnego iloczynu jonowego od siły jonowej roztworu.

Literatura

1. Lowry, *Chem. and Ind.* **42**, 43 (1923); Brönsted, *Rec. trav. chim.* **42**, 718 (1923); *J. Phys. Chem.* **30**, 377 (1926); Brönsted, *Chem. Revs.* **3**, 231 (1928); Hall, *Chem. Revs.* **8**, 191 (1931); Bjerrum, *Chem. Revs.* **16**, 287 (1935); Bell, *Ann. Rep. Chem. Soc.* **31**, 71 (1934).
2. Lewis, *J. Franklin Inst.* **226**, 293 (1938); *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1886, 1894 (1939); **62**, 2122 (1940).
3. Bagster, Cooling, *J. Chem. Soc.* **117**, 693 (1920).
4. Hall, Conant, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 3047, 3062 (1927); Hall, Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 2367 (1928); Hantzsch, Langbein, *Z. anorg. Chem.* **204**, 193 (1932); Kolthoff, Willman, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1007 (1934); Weidner, Hutchison, Chandlee, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1285 (1934).
5. Hall, Conant, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 3047, 3062 (1927); Hall, Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 2367 (1928); Conant, Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 4436 (1930).

6. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 5115 (1930); *Chem. Revs.* **8**, 191 (1931).
7. Fredenhagen i in., *Z. physik. Chem.* **146A**, 245 (1930); **164A**, 176 (1933); Simons, *Chem. Revs.* **8**, 213 (1931).
8. Harned, Ehlers, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1350 (1932); Harned, *J. Franklin Inst.* **225**, 623 (1928); Harned, Owen, *Chem. Revs.* **25**, 31 (1939).
9. Sherrill, Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 1861 (1926).
10. Jeffery, Vogel, *J. Chem. Soc.* 21 (1935); 1756 (1936); Davies, *J. Chem. Soc.* 1850 (1939).
11. Sherrill, Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 1861 (1926).
12. Nims, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 1946 (1933); Hamer, Burton, Acree, *J. Res. Nat. Bur. Standards* **24**, 269 (1940).
13. Walpole, *J. Chem. Soc.* **105**, 2501 (1914).
14. Auerbach, Smolczyk, *Z. physik. Chem.* **110**, 83 (1924); Britton, *J. Chem. Soc.* **125**, 423 (1924); **127**, 1896 (1925); Morton, *Trans. Faraday Soc.* **24**, 14 (1928); Partington i in., *Trans. Faraday Soc.* **30**, 598 (1934); **31**, 922 (1935); Gane, Ingold, *J. Chem. Soc.* 2151 (1931); German, Jeffery, Vogel, *J. Chem. Soc.* 1624 (1935); German, Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1546 (1936); Jones, Soper, *J. Chem. Soc.* 133 (1936); Simms, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 1239 (1926); Muralt, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 3518 (1930).
15. Speakman, *J. Chem. Soc.* 855 (1940).
16. Halban, Kortüm, *Z. physik. Chem.* **170A**, 351 (1934); **173A**, 449 (1935); Kilpatrick i in., *J. Am. Chem. Soc.* 59, 572 (1937); **62**, 3047 (1940); *J. Phys. Chem.* **43**, 259 (1939).
17. Flexser, Hammett, Dingwall, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2103 (1935); Martin, Butler, *J. Chem. Soc.* 1366 (1939).
18. Harned, Owen, *Chem. Revs.* **25**, 31 (1939); Dippy, *Chem. Revs.* **25**, 151 (1939); Gane, Ingold, *J. Chem. Soc.* 2153 (1931); Jeffery, Vogel, *J. Chem. Soc.* 21 (1935); 1756 (1936); German, Jeffery, Vogel, *J. Chem. Soc.* 1624 (1935); 1604 (1937).
19. La Mer, Downes, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 888 (1931); **55**, 1840 (1933); *Chem. Revs.* **13**, 47 (1933).
20. Hammett, Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 2721, 4239 (1932); Hammett, Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 827 (1934); Hall i in., *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 2487, 2493 (1940).
21. Hammett, Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 827 (1934); Hammett, *Chem. Revs.* **16**, 67 (1935).
22. Wynne-Jones, *Proc. Roy. Soc.* **140A**, 440 (1933); Kilpatrick i in., *J. Am. Chem. Soc.* 59, 572 (1937); **62**, 3051 (1940); *J. Phys. Chem.* **43**, 259 (1939); **45**, 454, 466, 472 (1941); Lynch, La Mer, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1252 (1938); Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* 59, 96 (1937); *J. Chem. Phys.* **4**, 613 (1936).
23. Elliott, Kilpatrick, *J. Phys. Chem.* **45**, 472 (1941); Harned, *J. Phys. Chem.* **43**, 275 (1939).
24. Harned, Embree, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1050, 2797 (1934); Harned, *J. Franklin Inst.* **225**, 623 (1938); Harned, Owen, *Chem. Revs.* **25**, 131 (1939).
25. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* 59, 2365 (1937); Walde, *J. Phys. Chem.* **39**, 477 (1935); Wynne-Jones, Everett, *Trans. Faraday Soc.* **35**, 1380 (1939).
26. Gurney, *J. Chem. Phys.* **6**, 499 (1938); Baughan, *J. Chem. Phys.* **7**, 951 (1939); Magee, Ri, Eyring, *J. Chem. Phys.* **9**, 419 (1941); La Mer, Brescia, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 617 (1940).

27. Kohlrausch, Heydweiller, *Z. physik. Chem.* **14**, 317 (1894); Heydweiller, *Ann. Physik* **28**, 503 (1909).
28. Lewis, Brighton, Sebastian, *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 2245 (1917); Wynne-Jones, *Trans. Faraday Soc.* **32**, 1397 (1936).
29. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 3877 (1930); Harned, Hamer, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 2194 (1933); Harned, *J. Franklin Inst.* **225**, 623 (1938); Harned, Owen, *Chem. Revs.* **25**, 31 (1939).
30. Harned, Hamer, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 4496 (1933); Harned, Geary, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2032 (1937).
31. Harned, *J. Franklin Inst.* **225**, 623 (1938); Harned, Owen, *Chem. Revs.* **25**, 31 (1939).
32. Harned, Ehlers, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 2379 (1933).
33. Walpole, *J. Chem. Soc.* **105**, 2501 (1914).
34. Bennett, Brooks, Glasstone, *J. Chem. Soc.* 1821 (1935).
35. German, Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1546 (1936).
36. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 3877 (1930).
37. Harned, Copson, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 2206 (1933).

ROZDZIAŁ X

OZNACZANIE STĘŻENIA JONÓW WODOROWYCH

Normalizacja wartości *pH*. Pojęcie *wykładnika jonów wodorowych pH* wprowadził Sörensen w 1909 r. Sörensen określił je jako „ujemny logarytm stężenia jonów wodorowych", tj. jako $-\lg c_{H^+}$. Większość oznaczeń *pH* opiera się ostatecznie na pomiarach SEM za pomocą elektrody wodorowej, a zgodnie z teorią otrzymane wartości dają raczej aktywność jonów wodorowych niż stężenie. Z tego powodu ostatnio ogólnie przyjęto następującą definicję *pH:*

$$pH \equiv -\lg a_{H^+}, \tag{1}$$

w którym H^+ oznacza jon wodorowy, tj. jon lionowy w danym rozpuszczalniku. Wielkość ta zawiera aktywność jonów tylko jednego rodzaju i dlatego nie może ona mieć ścisłego znaczenia termodynamicznego; wynika stąd, że wobec takiego określenia *pH* nie istnieje termodynamiczna metoda dokładnego wyznaczenia tej wielkości. Niemniej jednak potrzebne jest ustalenie umownej skali *pH,* przy czym powinna być ona związana z pewnymi wielkościami termodynamicznymi, jak np. stałe dysocjacji, których wartości są w zakresie błędu pomiaru dokładnie znane. Wartości otrzymane za pomocą tej skali nie będą przedstawiały rzeczywistych wartości *pH,* ponieważ nie można ich oznaczyć. Jednak będą to dane liczbowe, po podstawieniu których do równań zawierających *pH,* tj. $-\lg a_{H^+}$, można otrzymać wyniki zgodne z wynikami otrzymanymi za pomocą dokładnych metod termodynamicznych, nie operujących wielkością aktywności jonów jednego rodzaju.

SEM ogniwa nie zawierającego potencjału dyfuzyjnego, a składającego się z elektrody wodorowej i elektrody porównawczej wyraża się równaniem

$$E = E_p - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+};$$

po wprowadzeniu wielkości *pH* zgodnie z równaniem (1) otrzymamy

$$E = E_p + 2{,}303 \frac{RT}{F} pH,$$

gdzie E_p oznacza potencjał elektrody porównawczej, wyrażony w skali wodorowej. Zatem

$$pH = \frac{F(E - E_p)}{2{,}303RT}. \tag{2}$$

Jeżeli, oznaczając pH, do równania tego podstawimy zwykłe wartości E_p elektrod porównawczych, to stwierdzimy, że otrzymane wyniki nie będą odpowiadały wynikom innych dokładnych oznaczeń termodynamicznych. W celu usunięcia tej trudności należy znaleźć takie wartości E_p, aby po podstawieniu ich do równania (2) otrzymać wartości pH zgodne ze znanymi termodynamicznymi stałymi dysocjacji. W tym celu stosuje się równanie (29) z rozdziału IX

$$pH = pK_a + \lg \frac{B}{a - B} - A\sqrt{\mu} + C\mu, \tag{3}$$

które w połączeniu z równaniem (2) daje

$$\frac{F(E - E_p)}{2{,}303RT} = pK_a + \lg \frac{B}{a - B} - A\sqrt{\mu} + C\mu,$$

skąd

$$E - \frac{2{,}303RT}{F}\left(pK_a + \lg \frac{B}{a - B} - A\sqrt{\mu}\right) = E_p + \frac{2{,}303RT}{F} C\mu. \tag{4}$$

Przyrządza się szereg mieszanin o różnych stężeniach całkowitych, biorąc kwas o dobrze znanej stałej dysocjacji (wyznaczonej np. na drodze pomiarów SEM ogniw bez potencjału dyfuzyjnego) i jego sól; w ten sposób otrzymuje się szereg wartości B i $a-B$. Następnie mierzy się SEM ogniw, składających się z elektrody wodorowej w tych roztworach i elektrody porównawczej. Elektrodę porównawczą łączy się z elektrodą badaną za pomocą klucza elektrolitycznego wypełnionego nasyconym roztworem KCl. Na podstawie otrzymanych w ten sposób wartości E oraz B i $(a-B)$, obliczonych ze znanego składu mieszaniny kwasu i soli (por. str. 381), oraz z wartości pK_a kwasu, można określić wartość lewej strony równania (4) dla szeregu roztworów o różnej sile jonowej. Postacią graficzną zależności otrzymanych wartości od siły jonowej jest linia prosta, przy czym odcinek wyznaczony na osi rzędnych, gdy siła jonowa jest równa zeru, daje szukaną wartość E_p. Aby otrzymana wartość miała jakieś znaczenie, powinna być w przybliżeniu stałą dla szeregu roztworów o różnych pH i dla różnych kwasów. Warunek ten jest w rzeczywistości spełniany w zakresie pH od 4 do 9; zatem możliwe jest powiązanie skali pH ze znanymi wartościami pK_a szeregu kwasów [1].

Wyniki opisanych wyżej doświadczeń można wyrazić w postaci wartości potencjałów elektrod porównawczych; np. według równania (2) wartość E_p dla 0,1n elektrody kalomelowej w oznaczaniu *pH* wynosi 0,3358 V w temperaturze 25°C*. Ponieważ w różnych seriach doświadczeń mogą zachodzić zmiany w kluczu elektrolitycznym, lepiej jest wykorzystać te wartości potencjałów elektrod porównawczych do oznaczenia *pH* łatwych do odtworzenia roztworów buforowych (por. str. 482), mogą one następnie służyć jako skala odniesienia. W tablicy 62 podano wyniki otrzymane w ten sposób w temperaturze 25 i 38°C; dokładność tych danych wynosi ± 0,01 jednostki *pH*.

Tablica 62

Wartość *pH* roztworów podstawowych

Roztwór	Temperatura, °C	
	25	38
0,1n HCl	1,085	1,082
0,1m czteroszczawian potasowy	1,480	1,495
0,01n HCl + 0,09n KCl	2,075	2,075
0,05m kwaśny ftalan potasowy	4,005	4,020
0,1n kwas octowy + 0,1n octan sodowy	4,640	4,650
0,025m KH_2PO_4 + 0,025m Na_2HPO_4	6,855	6,835
0,05m $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	9,180	9,070

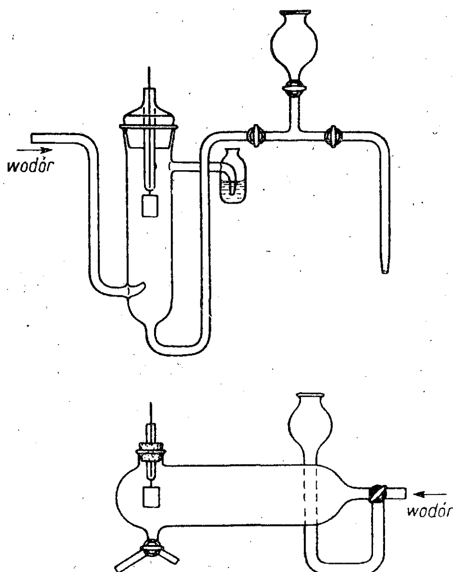
Na podstawie tej serii roztworów podstawowych można wycechować odpowiedni układ zbudowany z elektrody wodorowej i elektrody porównawczej, a następnie oznaczyć szukaną wartość *pH* dowolnego roztworu. Jeżeli wartości *pH* obliczone w ten sposób podstawić do równania (3), to otrzymuje się wartości pK_a mało różniące się od wartości znalezionych na drodze ściśle termodynamicznej. Można więc użyć tych wartości *pH* wraz z równaniami (29) i (34) z rozdziału IX, aby otrzymać w ten sposób wystarczająco dokładne wartości stałych dysocjacji.

Odwracalne elektrody wodorowe. W poprzednich wzmiankach o elektrodzie wodorowej podano już, że składa się ona z elektrody platynowej stykającej się z wodorem gazowym. Obecnie opiszemy szczegóły konstrukcji tej elektrody. Oprócz gazowej elektrody wodorowej znane są również i inne elektrody odwracalne względem jonów wodorowych. Niektóre z nich można używać do oznaczeń *pH*, jednak tylko elektroda

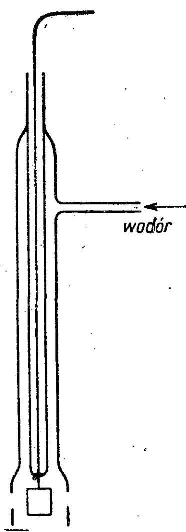
* Wartość tę można porównać z wartością 0,3338 przytoczoną na str. 279 i stosowaną w dawniejszych pracach, w których oznaczano *pH*.

stykająca się z wodorem gazowym pod ciśnieniem 1 Atm jest elektrodą wzorcową, z którą porównuje się inne elektrody.

G a z o w a e l e k t r o d a w o d o r o w a. Gazowa elektroda wodorowa składa się z niewielkiej blaszki lub drutu platynowego, pokrytych silnie rozdrobnioną czernią platynową przez elektrolizę roztworu kwasu chloroplatynowego, zawierającego nieco octanu ołowiawego (por. str. 49). Blaszkę lub drut platynowy, przymocowane do przewodnika, zanurza się



92. Typy elektrod wodorowych.



93. Elektroda wodorowa według Hildebranda.

w roztworze badanym, przez który przepuszcza się strumień wodoru gazowego pod ciśnieniem atmosferycznym. Elektrodę umieszcza się w ten sposób, że jest ona tylko częściowo $\left(\frac{2}{3}\right)$ zanurzona w roztworze, a częściowo znajduje się w atmosferze wodoru. Do rozmaitych celów stosuje się różne kształty naczyń elektrodowych; parę z nich przedstawiono na rysunku 92.

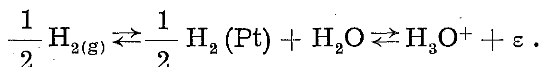
Na rysunku 93 pokazano prostą i wygodną elektrodę wodorową skonstruowaną przez H i l d e b r a n d a [2]. Prostokątna blaszka platynowa o powierzchni od 1 do 3 cm^2 jest przytopiona do krótkiego przewodnika platynowego wtopionego w rurkę szklaną, wypełnioną rtęcią; płytka ta przed pomiarem powinna być platynowana*. Rurka z wtopionym prze-

* Należy zwrócić uwagę na dobre wtopienie. W obecności nawet mikroskopijnego otworu między przewodnikiem i szkłem, rtęć dobrze zwilżająca platynę prze-

wodnikiem jest wtopiona w drugą rurkę zamkniętą u góry. Ta druga współosiowo zmontowana rurka jest u dołu rozszerzona dokoła elektrody; dla doprowadzenia wodoru służy rurka boczna wtopiona w płaszcz zewnętrzny. W rozszerzonej części rurki zewnętrznej znajduje się szereg otworów na wysokości środka elektrody platynowej, dzięki czemu po zanurzeniu elektrody podczas przepuszczania wodoru blaszka platynowa jest do połowy zanurzona w cieczy, podczas gdy górna jej połowa jest otoczona gazem. Dzięki takiej konstrukcji elektrody szybko osiąga się równowagę między metalem elektrody, wodorem i roztworem. Czas potrzebny do osiągnięcia równowagi zależy oprócz innych czynników od własności roztworu, grubości osadu czerni platynowej oraz od warunków, w jakich znajdowała się elektroda przed pomiarem. Z reguły elektroda pracująca normalnie osiąga trwały potencjał po 5—10 minutach od chwili rozpoczęcia przepuszczania wodoru.

W elektrodzie typu Hildebranda niekoniecznie trzeba używać blaszki platynowej; niektórzy autorzy wolą stosować drut (prosty o długości 2 do 3 cm lub zwinięty w formie spirali), ponieważ pozwala on na szybkie osiągnięcie równowagi, chociaż ma nieco większy opór niż elektroda w kształcie płytki. W celu usunięcia tlenu i innych zanieczyszczeń, które mogą wpływać na pracę elektrody wodorowej, należy oczyścić wodór przepuszczając go przez roztwór nadmanganianu metalu alkalicznego i alkaliczny roztwór pirogallolu*.

Niezależnie od kształtów naczynia elektrodowego zasada działania elektrody jest zawsze jednakowa. Wodór ulega adsorpcji przez silnie rozdrobnioną platynę, co sprzyja szybkiemu ustaleniu równowagi między wodorem cząsteczkowym a jonami wodorowymi w roztworze i elektronami



$$\frac{1}{2} H_{2(g)} \rightleftarrows \frac{1}{2} H_2 (Pt) + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + \varepsilon \,.$$

Równowaga ta ustala się łatwo w obu kierunkach i elektroda zachowuje się jak odwracalna względem jonów wodorowych.

Gazowa elektroda wodorowa daje złe wyniki w obecności związków

---

cieka powoli z rurki i dostaje się do platyny, co powoduje „zatrucie" elektrody (przyp. red. wydania rosyjskiego).

* Do pomiarów elektrochemicznych lepiej nadaje się wodór otrzymywany podczas elektrolizy stężonych wodorotlenków na elektrodach niklowych. Oczyszczanie wodoru od domieszek tlenu zachodzi najlepiej podczas przepuszczania go przez rurkę wypełnioną azbestem palladowanym i ogrzaną do temperatury 350°C. Otrzymywanie czystego wodoru do badań elektrochemicznych opisano dokładnie w książce: K. B. Чмутов, Техника физико-химического исследования, M. 1949 (przyp. red. wydania rosyjskiego).

arsenu, rtęci i siarki, znanych jako trucizny katalizatorów; związki te ulegają przypuszczalnie łatwo adsorpcji na platynie, co zapobiega ustaleniu się równowagi. Elektrodę, która uległa takiemu działaniu, nazywa się „zatrutą"; jeżeli nie można jej zregenerować przez ogrzewanie w stężonym kwasie solnym, to należy rozpuścić czerń platynową w wodzie królewskiej, a następnie elektrodę powtórnie poplatynować. Gazowej elektrody wodorowej nie można stosować w roztworach zawierających utleniacze, jak np. azotany, chlorany, nadmanganiany, sole żelazowe, lub w roztworach substancji, które mogą ulegać redukcji, jak np. związki nienasycone lub inne łatwo redukujące się substancje organiczne, alkaloidy itd. Elektroda pracuje źle w roztworach zawierających metale szlachetne, tj. złoto, srebro i rtęć, ponieważ wodór wypiera te metale z roztworu (por. str. 299); oprócz tego nie można stosować tej elektrody w obecności soli ołowiawych, kadmowych i talawych. Mimo tych ograniczeń elektrodę wodorową stosuje się często w dokładnych pomiarach SEM ogniw z potencjałem dyfuzyjnym lub bez, jak opisano w rozdziale VI i IX. Elektroda ta daje również zupełnie zadowalające wyniki w rozpuszczalnikach niewodnych, jak np. w alkoholach, acetonie, benzenie i ciekłym amoniaku.

Ponieważ stanem podstawowym wodoru jest stan gazowy pod ciśnieniem 760 mmHg, więc wodór w naczyniu pomiarowym powinien się znajdować właśnie pod takim ciśnieniem. Jednak jeżeli nawet przepuszcza się wodór o tym ciśnieniu, co nie jest wcale łatwo osiągnąć, to jego ciśnienie cząstkowe w naczyniu będzie nieco mniejsze ze względu na prężność pary wodnej. Można wprowadzić poprawkę uwzględniającą tę różnicę ciśnienia, zgodnie z równaniem (50) w rozdziale VI. Poprawka ta jest niewielka, jak widać z wartości obliczonych z równania (50), podanych w tablicy 63. W tablicy tej podano poprawki dla szeregu temperatur i dla trzech wartości ciśnienia gazu; poprawkę należy dodać lub odjąć (jeżeli ma znak minus) w celu otrzymania wartości potencjału gazowej elektrody wodorowej o ciśnieniu cząstkowym wodoru 760 mmHg*.

---

* Podamy przykład wprowadzenia tej poprawki w pomiarach potencjału elektrody wodorowej. W celu oznaczenia *pH* roztworu wykonuje się pomiar SEM ogniwa $H_2|X||$ 0,1n Cl^-, $Hg_2Cl_2|Hg$ w temperaturze 25°C pod ciśnieniem wodoru 740 mmHg. Jeżeli SEM wynosi np. $-0{,}7325$ V, to aby otrzymywać wartości poprawne, należy oprócz dodania 0,3358 V — w celu przejścia od elektrody kalomelowej do normalnej elektrody wodorowej — odjąć jeszcze 0,00075 V, tj. poprawkę uwzględniającą ciśnienie

$$E = -0{,}7325 + 0{,}3358 - 0{,}00075$$

(przyp. red. wydania rosyjskiego).

Tablica 63

Poprawki dla elektrody wodorowej uwzględniające prężność pary wodnej (mV)

Temperatura, °C	15	20	25	30
Prężność pary, mmHg	12,8	15,5	23,7	31,7
Ciśnienie gazu,				
740 mmHg	— 0,54	— 0,61	— 0,75	— 0,92
760 „	— 0,20	— 0,26	— 0,38	— 0,56
780 „	0,13	0,08	— 0,04	— 0,20

Elektroda tlenowa. Potencjał elektrody tlenowej wynosi, zgodnie z równaniem (9b) z rozdziału VII,

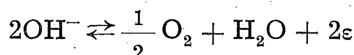
$$E = E^0_{O_2, OH^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-}, \tag{5}$$

a ponieważ a_{OH^-} można zastąpić przez $\frac{K_w}{a_{H^+}}$, gdzie K_w oznacza iloczyn jonowy wody, więc

$$E = E^0_{O_2, H^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}. \tag{6}$$

Wynika stąd, że teoretycznie elektroda tlenowa powinna działać tak, jakby była odwracalna względem jonów wodorowych.

Liczni badacze próbowali wielokrotnie skonstruować elektrody tlenowe w sposób podobny, jak w przypadku elektrody wodorowej, jednakże pozytywnych wyników nie osiągnęli. Po przygotowaniu elektrody następuje początkowo szybki, a następnie powolny wzrost potencjału, który trwa przez szereg dni. Ostatecznie osiągnięta wartość potencjału jest jednak niższa niż wynikałoby to z wartości obliczonej na podstawie potencjału normalnego tlenu (por. str. 291) i znanego *pH* roztworu. Stosowanie irydu lub platyny gładkiej zamiast platyny platynowanej nie zbliża wartości potencjału elektrody do teoretycznej wartości odwracalnej. Niektórzy autorzy zalecają jednak stosowanie platynowanego złota. Gazowa elektroda tlenowa nie działa więc jako elektroda odwracalna; po osiągnięciu równowagi



$$2OH^- \rightleftarrows \frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2\varepsilon$$

różnica potencjałów jest mniejsza niż należałoby oczekiwać; wskazuje to, że reakcja odpowiadająca temu równaniu zachodzi z pewnych nieznanych przyczyn powoli.

Mimo nieodwracalności stosowano dawniej tę elektrodę w celu przybliżonego określenia wartości *pH* w roztworach zawierających substancje utleniające, co nie pozwalało na stosowanie elektrody wodorowej. W celu otrzymania stosunkowo pewnych wyników daną elektrodę tlenową cechuje się za pomocą elektrody wodorowej w roztworze, w którym można ją używać. Elektrodę tlenową stosuje się również w miareczkowaniu potencjometrycznym, przy czym źródłem tlenu jest powietrze. W tym przypadku nie ma znaczenia rzeczywista wartość potencjału elektrody lub *pH*, ponieważ trzeba oznaczyć tylko punkt równoważnikowy, w którym potencjał ulega gwałtownej zmianie [3]. Ostatnio przezwyciężono prawie całkowicie trudności oznaczania *pH* roztworów, zawierających substancje ulegające redukcji, dzięki zastosowaniu elektrody szklanej, która zostanie opisana dalej.

Elektroda chinhydronowa. W rozdziale VIII wykazano, że mieszanina chinonu Ch i hydrochinonu H_2Ch w obecności jonów wodorowych stanowi odwracalny układ utleniająco-redukujący, którego potencjał wyraża się równaniem (4) na str. 318

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Ch}}{a_{H_2Ch}} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}. \tag{7}$$

Potencjał mieszaniny chinonu i hydrochinonu zależy od aktywności jonów wodorowych w układzie. W celu oznaczenia *pH* roztwór nasyca się chinhydronem, który jest równocząsteczkowym związkiem chinonu i hydrochinonu; stosunek stężeń c_{Ch} i c_{H_2Ch} jest wtedy równy jedności i gdy siła jonowa roztworu jest dostatecznie mała, stosunek aktywności $\frac{a_{Ch}}{a_{H_2Ch}}$ można uważać za stały. Wynika stąd, że dwa pierwsze wyrazy prawej części równania (7) można połączyć i wtedy

$$E = E^0_{Ch} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = \tag{8}$$

$$= E^0_{Ch} + 2{,}303 \frac{RT}{F} \lg a_{H^+} = \tag{8a}$$

$$= E^0_{Ch} - 2{,}303 \frac{RT}{F} pH. \tag{8b}$$

Stosując metodę, opisaną na początku tego rozdziału, wyznaczono E^0_{Ch} w temperaturze t°C

$$E^0_{Ch} = 0{,}6994 - 0{,}00074\ (t - 25).$$

Powyższy sposób wyrażania wyników jest jednak praktycznie niezbyt wygodny; stosowane elektroda porównawcza i klucz elektrolityczny po-

winny być wycechowane względem jednego z roztworów podanych w tablicy 62.

Jeżeli jako elektrodę porównawczą stosuje się elektrodę kalomelową z 0,1n roztworem chlorku potasowego, a klucz elektrolityczny napełniony jest nasyconym roztworem tej soli, to dane doświadczenie można ująć następującym równaniem:

$$E^0_{\mathrm{Ch\,(obl.)}} = 0{,}3636 - 0{,}0070\,(t - 25),$$

gdzie $E^0_{\mathrm{Ch(obl.)}}$ oznacza potencjał elektrody chinhydronowej względem elektrody Hg, Hg_2Cl_2, KCl (0,1n), jeżeli aktywność jonów wodorowych w elektrodzie chinhydronowej jest równa 1, tj. *pH* roztworu wynosi zero [4].

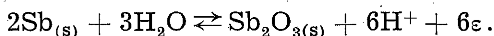
Elektrodę chinhydronową przygotowuje się łatwo przez nasycenie badanego roztworu małą ilością trudno rozpuszczalnego chinhydronu. Tak sporządzony roztwór miesza się delikatnie i następnie zanurza się w nim elektrodę z gładkiej platyny lub złota. Powierzchnia elektrody metalowej powinna być czysta i niezatłuszczona. Przed pomiarem elektrodę oczyszcza się mieszaniną chromową, następnie opłukuje wodą destylowaną i suszy w płomieniu palnika spirytusowego. Korzystne jest niekiedy mieszanie roztworu azotem gazowym. Elektroda daje dokładne wyniki w roztworach o *pH* mniejszym niż 8; w roztworach bardziej alkalicznych występują błędy, po pierwsze, na skutek utleniania hydrochinonu tlenem powietrza i po drugie, na skutek kwasowej dysocjacji hydrochinonu (por. str. 343). Utleniacze i reduktory łatwo reagujące z hydrochinonem lub chinonem naruszają normalny stosunek stężeń tych substancji, co wpływa, oczywiście, na potencjał.

Elektrodę chinhydronową stosuje się w obecności jonów wielu metali, działających szkodliwie na gazową elektrodę wodorową. Szkodliwy wpływ na elektrodę chinhydronową wywierają sole amonowe. Wszystkie sole, a nawet nieelektrolity zmieniają w pewnym stopniu potencjał elektrody chinhydronowej. Ten efekt solny przypisuje się wpływowi soli i innych substancji na aktywność chinonu i hydrochinonu; mimo że stosunek $\frac{c_{\mathrm{Ch}}}{c_{\mathrm{H_2Ch}}}$ jest stały, to wartość stosunku $\frac{a_{\mathrm{Ch}}}{a_{\mathrm{H_2Ch}}}$, od którego w rzeczywistości zależy potencjał elektrody, może ulegać zmianom. Wielkość błędu solnego jest w pewnych granicach proporcjonalna do stężenia elektrolitu. Błąd ten w zależności od natury soli może mieć wartość dodatnią lub ujemną, przy czym wielkość jego wynosi od +0,02 do −0,05 jednostek pH na gramorównoważnik elektrolitu w 1l roztworu. Jeżeli stężenie roztworu jest niższe od 0,1n, to w wielu przypadkach można zaniedbać błąd solny. Elektroda chinhydronowa wykazuje znaczny

błąd białkowy i dlatego nie daje poprawnych wartości *pH* w roztworach zawierających białka lub pewne produkty ich rozpadu [5].

Elektroda chinhydronowa nadaje się do pomiarów *pH* w ośrodkach niewodnych, jak alkohole, aceton, kwas mrówkowy, benzen i ciekły amoniak. W celu oznaczenia *pH* roztworów w czystym kwasie octowym stosuje się elektrodę, w której roztwór jest nasycony mieszaniną czterochlorochinonu (chloranilu) i odpowiedniego hydrochinonu [6].

Elektroda antymonowa. Tak zwana „elektroda antymonowa" składa się z antymonu i jego trójtlenku, reagujących w sposób następujący:



$$2Sb_{(s)} + 3H_2O \rightleftarrows Sb_2O_{3(s)} + 6H^+ + 6\varepsilon .$$

a więc potencjał tej elektrody jest równy

$$E = E^0_{Sb,\, Sb_2O_3,H^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}, \tag{9}$$

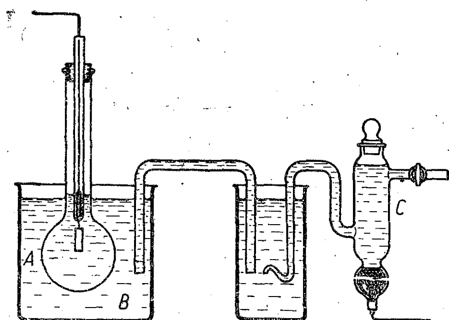
przyjmując, że aktywności antymonu metalicznego, stałego Sb_2O_3 i wody są równe jedności. Potencjał elektrody Sb, Sb_2O_3 zależy zatem od aktywności jonów wodorowych w roztworze, w którym jest zanurzona. Elektrodę sporządza się zwykle przez odlanie pręta antymonu w obecności powietrza; antymon dostatecznie utlenia się wtedy na powierzchni i nie trzeba już dodawać tlenku. Do jednego końca przymocowuje się przewodnik, a drugi koniec zanurza się w roztworze badanym. Potencjał elektrody mierzy się względem odpowiedniej elektrody porównawczej. Potencjały poszczególnych elektrod antymonowych różnią się między sobą; wobec tego każdą elektrodę antymonową należy wycechować w jednym z roztworów wskazanych w tablicy 62. W zakresie *pH* od 2 do 7 potencjał elektrody antymonowej odpowiada w przybliżeniu równaniu (9); w roztworach kwaśniejszych i bardziej alkalicznych istnieją odstępstwa, związane przypuszczalnie z rozpuszczaniem Sb_2O_3 w tych roztworach. Ponieważ sposób sporządzenia elektrody i pomiar są proste, a oprócz tego elektroda jest mało wrażliwa na trucizny, więc elektroda ta ma wiele zalet w porównaniu z innymi postaciami elektrod wodorowych. Elektroda antymonowa nadaje się do wykonywania pomiarów przybliżonych, lecz nie można jej polecać do prac dokładnych [7].

Elektroda szklana. Jednym z najważniejszych osiągnięć lat ostatnich w dziedzinie oznaczania *pH* jest rozwój zastosowania elektrody szklanej. Wiadomo od dawna, że różnica potencjałów powstająca na granicy między szkłem i stykającym się z nim roztworem zależy od *pH*

tego roztworu [8]; stwierdzono, że zależność ta da się wyrazić zwykłym równaniem dla odwracalnej elektrody wodorowej

$$E = E^0_{sz} + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+}, \tag{10}$$

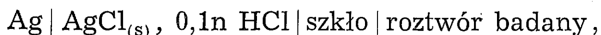
gdzie E^0_{sz} oznacza „potencjał normalny", charakterystyczny dla danego rodzaju szkła, tj. potencjał powstający przy zetknięciu się tego szkła z roztworem o aktywności jonów wodorowych równej jedności. Pomiar potencjału elektrody szklanej można istotnie wykorzystać dla oznaczania *pH*.



94. Układ pomiarowy z elektrodą szklaną.

Elektroda szklana w swej najprostszej formie (rys. 94) jest to rurka zakończona cienkościenną kulką *A*. Szkło najodpowiedniejsze do przyrządzenia elektrody zawiera 72% SiO_2, 22% Na_2O i 6% CaO; ma ono stosunkowo niską temperaturę topnienia i wysokie przewodnictwo elektryczne*. Kulkę wypełnia się roztworem o stałym stężeniu jonów wodorowych i zanurza się w nim elektrodę o określonym potencjale w danym roztworze.

W pomiarach tych stosuje się zwykle elektrodę srebrną pokrytą chlorkiem srebra w 0,1n roztworze kwasu solnego lub drut platynowy zanurzony w roztworze buforowym, np. w 0,05m roztworze kwaśnego ftalanu potasowego nasyconego chinhydronem. Kulkę zanurza się w roztworze badanym *B*. Elektroda szklana stanowi więc układ


$$Ag\,|\,AgCl_{(s)},\ 0{,}1n\ HCl\,|\,\text{szkło}\,|\,\text{roztwór badany},$$

* Szkło to nosi techniczną nazwę Corning 015; rozpuszczalność jego alkalicznych składników wynosi około $1 \cdot 10^{-8}$ gramorównoważnika w przeciągu 24 godzin z powierzchni 1 cm^2, dzięki czemu skład roztworów buforowych o *pH* bliskim 7 ulega ciągłej zmianie.

Dla pomiarów z dokładnością 0,03—0,05 *pH* w obszarze *pH* 2—9 A. G. Pasynski [Заводская лаборатория, № 8869 (1939)] zaproponował szkło o tak małym oporze, że stosując kuliste elektrody szklane wykonane z tego szkła można pracować stosując zwykłe potencjometry i galwanometr o czułości 10^{-7} A/podz. Skład tego szkła jest następujący: 64% SiO_2, 28% Na_2O i 8% MgO. Rozpuszczalność jego jest jeszcze większa niż szkła 015 i dlatego elektroda ta może pracować tylko 1—3 miesięcy. Elektroda wymaga cechowania. B. Nikolski i T. Tołmaczewa [*ЖФХ* **10**, 504, 513 (1927)] wykazali, że domieszka Al_2O_3 w szkle powoduje znaczne zmiany w zachowaniu się szkła jako elektrody wodorowej (przyp. red. wydania rosyjskiego).

jeżeli jako elektrodę wewnętrzną stosuje się elektrodę Ag, AgCl. Potencjał elektrody szklanej mierzy się względem odpowiedniej elektrody porównawczej *C*, np. kalomelowej, a elektroda wewnątrz elektrody szklanej zapewnia połączenie elektryczne*.

Ze względu na duży opór szkła, wynoszący od 10 do 100 milionów omów, należy stosować specjalne metody oznaczania SEM ogniwa. W tym celu stosuje się zwykle elektrometr lub układy lampowe (woltomierz katodowy prądu stałego), opisane na str. 232. Niektórym autorom udało się sporządzić cienkościenne elektrody szklane o stosunkowo dużej powierzchni, a więc i niskim oporze. W takim przypadku można mierzyć SEM bez specjalnych urządzeń stosując odpowiednio czuły galwanometr, jako przyrząd zerowy w układzie potencjometrycznym. Do różnych celów stosuje się różne typy elektrod szklanych; zwykłą kulkę szklaną, typu opisanego wyżej, łatwo można sporządzić tak, aby nie była zbyt krucha i nie miała zbyt dużego oporu. Obecnie znajdują się w sprzedaży przyrządy ze stosunkowo grubymi elektrodami szklanymi. Używając specjalnego elektrometru z triodami (str. 233) można łatwo mierzyć potencjał z dokładnością do 0,0005 V, tj. do 0,01 jednostki *pH*. Zgodnie z danymi z literatury za pomocą specjalnych urządzeń można osiągnąć dokładność $\pm$ 0,002 jednostki *pH*, należy jednak wątpić, czy z taką dokładnością można również ustalić skalę *pH*.

Jeżeliby powierzchnia zewnętrzna i wewnętrzna elektrody szklanej były zupełnie jednakowe, to, jak widać z równania (10), potencjał elektrody byłby określony wprost przez różnicę *pH* roztworów z obu stron membrany szklanej niezależnie od potencjału elektrody wewnętrznej, np. elektrody Ag, AgCl. Wniosek ten można sprawdzić mierząc SEM ogniwa, w którym roztwór z obu stron bańki szklanej jest jednakowy, a elektroda porównawcza jest taka sama, jak elektroda wewnętrzna



$$Ag \mid AgCl_{(s)}\ 0{,}1n\ HCl \mid szkło \mid 0{,}1n\ HCl,\ AgCl_{(s)} \mid Ag\,.$$

SEM takiego ogniwa powinna być równa zeru, jednak okazuje się, że dla dobrej elektrody jest ona rzędu $\pm$ 2 mV. Ta niewielka różnica potencjałów nosi nazwę *potencjału asymetrii* elektrody szklanej. Potencjał asymetrii powstaje przypuszczalnie na skutek różnicy naprężeń powierzchni wewnętrznej i zewnętrznej membrany szklanej. Dlatego każdą elektrodę szklaną należy wycechować za pomocą szeregu roztworów bu-

* Zamiast stosować wewnętrzną elektrodę dodatkową można doprowadzać prąd bezpośrednio do szkła elektrody. W tym celu banieczkę elektrody szklanej wypełnia się ostrożnie rtęcią, w której zanurza się zakończenie przewodnika elektrycznego (przyp. red. wydania rosyjskiego).

forowych o znanym *pH*; w ten sposób otrzymuje się wartość E^0_{sz} w równaniu (10) dla danej elektrody.

Po przygotowaniu elektrody szklanej należy ją przed pomiarem wymoczyć przez pewien czas w wodzie i nie pozwolić następnie na wyschnięcie. Po takiej operacji elektroda osiąga szybko równowagę z roztworem, w którym zostanie umieszczona.

Równanie (10) odwracalnej elektrody wodorowej określa bardzo dokładnie potencjał elektrody szklanej w obszarze *pH* od 1 do 9, a z wystarczającą dokładnością do $pH = 12$, pod warunkiem, że stężenie soli w roztworze nie jest zbyt duże. Gdy *pH* jest wyższe niż 9, efekt solny wywiera znaczny wpływ, ponieważ rośnie on w miarę wzrostu *pH*, tj. w miarę wzrostu zasadowości roztworu. Wielkość efektu solnego w podobnych roztworach zależy przede wszystkim od własności obecnych kationów. Jednak w przypadku stężeń od 0,1 do 1n błąd solny dla różnych soli jest w pobliżu $pH = 11$ rzędu około 0,1 do 0,2 jednostki *pH*. W roztworach bardzo kwaśnych, gdy *pH* jest mniejsze od jedności, występują efekty solne innego rodzaju, o których decydują aniony. Mimo tych ograniczeń elektroda szklana ma tę ogromną zaletę, że można ją stosować praktycznie w dowolnych roztworach wodnych; oprócz tego elektroda szklana nie ulega zatruciu ani działaniu utleniaczy, reduktorów czy związków organicznych; można ją używać w roztworach niezbuforowanych oraz do pomiarów w bardzo małych ilościach cieczy. Elektroda szklana daje wyniki błędne w czystym alkoholu etylowym i kwasie octowym, jednak można ją używać w mieszaninie tych substancji z wodą [9].

Dotychczas nie ma wyczerpującego wyjaśnienia działania elektrody szklanej jako odwracalnej elektrody wodorowej. Jest możliwe, że jony wodorowe w roztworze wymieniają się w pewnym stopniu z jonami sodu na powierzchni membrany szklanej. Na skutek tego z każdej strony membrany ustala się potencjał podobny do potencjału dyfuzyjnego. Jeżeli żadne jony, oprócz jonów wodorowych i związanych przez nie cząsteczek wody, nie mogą przedostać się do szkła, to zmiana potencjału termodynamicznego towarzysząca przeniesieniu 1 gramojonu wodoru z roztworu z jednej strony membrany, gdzie aktywność jonów wodorowych wynosi a'_{H^+}, do roztworu z drugiej strony membrany, gdzie aktywność ich jest równa a''_{H^+}, wyraża się równaniem

$$\Delta G = RT \ln \frac{a''_{H^+}}{a'_{H^+}} + xRT \ln \frac{a''_{H_2O}}{a'_{H_2O}},$$

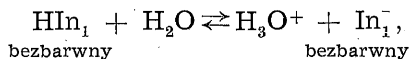
gdzie x oznacza liczbę cząsteczek wody związanych z każdym przenoszonym jonem wodorowym; a'_{H_2O} i a''_{H_2O} — aktywności wody w obu roztworach. Spadek potencjału w membranie szklanej wynosi zatem

$$E_{sz} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{H^+}}{a''_{H^+}} + \frac{xRT}{F} \ln \frac{a'_{H_2O}}{a''_{H_2O}}. \tag{11}$$

Jeżeli roztwory są dostatecznie rozcieńczone, to aktywności wody z obu stron membrany są jednakowe i drugi wyraz prawej strony równania (11) jest równy zeru. Jeżeli aktywność jonu wodorowego z jednej strony membrany, tj. a'_{H^+}, jest stała, to równanie (11) sprowadza się do równania (10). Jeżeli aktywność wody ulega zmianie na skutek dodatku alkoholu albo znacznych ilości soli lub kwasów, to równanie (10) już nie jest spełniane i obserwuje się wyraźnie odchylenia od doskonałej odwracalności elektrody szklanej. Błędy solne w stosunkowo alkalicznych roztworach, gdy *pH* jest wyższe od 9, są przypuszczalnie spowodowane tym, że przy tak małych stężeniach jonów wodorowych inne kationy obecne w roztworze mogą być w znaczniejszych ilościach przenoszone przez membranę szklaną. W takich warunkach [10] równanie (11) już nie jest słuszne i zachowanie się elektrody szklanej nie odpowiada równaniu (10).

Wskaźniki kwasowo-zasadowe. *Wskaźnik kwasowo-zasadowy* jest substancją zmieniającą barwę w zależności od stężenia (lub aktywności) jonów wodorowych w roztworze, w którym się znajduje. Z obserwacji barwy odpowiedniego wskaźnika w danym roztworze można zatem określić *pH* tego roztworu. Badanie własności chemicznych substancji działających jako wskaźniki kwasowo-zasadowe wykazało, że istnieją one w dwu lub więcej postaciach tautomerycznych, o różnej strukturze i barwie. W jednej z tych postaci wskaźnik może istnieć jako słaby kwas lub słaba zasada i ta własność oraz różnica w zabarwieniu postaci tautomerycznych pozwala na stosowanie takiego związku jako wskaźnika kwasowo-zasadowego [11].

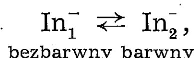
Oznaczając przez HIn_1 cząsteczkę niezjonizowaną i bezbarwną wskaźnika o charakterze kwasowym można przedstawić jego jonizację w sposób następujący:


$$\underset{\text{bezbarwny}}{HIn_1} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + \underset{\text{bezbarwny}}{In_1^-},$$

przy czym anion In_1^- ma tę samą strukturę i barwę co cząsteczka HIn_1. Stosując prawo działania mas do tego równania otrzymamy stałą dysocjacji kwasu

$$K_1 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{In_1^-}}{a_{HIn_1}}. \tag{12}$$

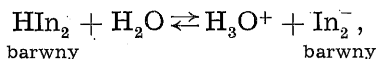
Bezbarwny jon In_1^- znajduje się w stanie równowagi ze swą postacią tautomeryczną In^-



przy czym In_2^- ma inną strukturę niż In_1^- oraz inne zabarwienie; stała równowagi tautomerycznej (K_t) jest równa

$$K_t = \frac{a_{In_2^-}}{a_{In_2^-}}. \tag{13}$$

Oprócz tego barwne jony In_2^- znajdują się w równowadze z jonami wodorowymi i z barwnymi niezdysocjowanymi cząsteczkami HIn_2



tak że stała dysocjacji kwasu HIn_2 jest równa

$$K_2 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{In_2^-}}{a_{HIn_2}}. \tag{14}$$

Z równań (12), (13) i (14) otrzymamy

$$\frac{a_{H^+}\,(a_{In_1^-} + a_{In_2^-})}{(a_{HIn_1} + a_{HIn_2})} = \frac{K_1 K_2 (1 + K_t)}{K_2 + K_1 K_t} = K_{In}, \tag{15}$$

gdzie K_{In} oznacza złożoną stałą równowagi zawierającą K_1, K_2 i K_t. Z równania (15) wynika, że

$$a_{H^+} = K_{In} \frac{(a_{HIn_1} + a_{HIn_2})}{(a_{In_1^-} + a_{In_2^-})}. \tag{16}$$

Jeżeli siła jonowa ośrodka jest stosunkowo mała, to aktywności HIn_1, HIn_2, In_1^- i In_2^- można zastąpić przez odpowiednie stężenia, przy czym równanie (16) przybierze postać

$$a_{H^+} = k_{In} \frac{c_{HIn_1} + c_{HIn_2}}{c_{In_1^-} + c_{In_2^-}}, \tag{17}$$

w której przybliżona „stała" k_{In} znana pod nazwą *stałej wskaźnika* (indykatora) zastępuje K_{In}.

Aby dany związek mógł być dobrym wskaźnikiem kwasowo-zasadowym lub wskaźnikiem *pH*, to substancje, których stężenia znajdują się w liczniku i mianowniku równania (17), powinny mieć różne barwy. Zmianie aktywności jonu wodorowego towarzyszy, oczywiście, zmiana stosunku licznika do mianownika i jeżeli licznik i mianownik nie odpowiadają dwom zupełnie różnym barwom, to w zabarwieniu całego układu

może nie nastąpić dostrzegalna zmiana. Ponieważ cząsteczki HIn_1^- i HIn_2^- mają różną barwę, a jony In_1^- i In_2^- również różną, lecz taką samą odpowiednio, jak HIn_1^- i HIn_2, więc dla spełnienia postawionego wyżej warunku (aby licznik i mianownik równania (17) odpowiadały dwóm znacznie różniącym się zabarwieniom roztworu) trzeba, aby cząsteczki niezdysocjowane istniały w roztworze niemal całkowicie w postaci HIn_1 lub HIn_2, a jony tylko w postaci In_2^- w pierwszym przypadku lub, odwrotnie, w postaci In_1^- — w drugim. Z równania (13) wynika, że jeżeli stała równowagi tautometrycznej K_t jest mała, to jony In_1^- przeważają nad jonami In_2^-; następnie, jeżeli iloraz $\frac{K_1}{K_2}$ jest duży, tak że HIn_1 jest znacznie mocniejszym kwasem niż HIn_2, to w roztworze znajduje się znacznie więcej cząsteczek niezdysocjowanych HIn_2 niż HIn_1. Takie właśnie warunki muszą być spełnione, aby dana substancja mogła być dobrym wskaźnikiem. Możliwy jest również i inny warunek, a mianowicie, aby K_t było duże, gdy stosunek $\frac{K_1}{K_2}$ jest mały; wtedy postać zjonizowaną będą głównie stanowiły jony In_2^-, a cząsteczki niezdysocjowane będą głównie istnieć w postaci HIn_1. Dla dobrego wskaźnika można równanie (17) napisać w sposób następujący:

$$a_{H^+} = k_{In} \frac{\text{stężenie postaci niezdysocjowanej}}{\text{stężenie postaci zdysocjowanej}}, \tag{18}$$

$$a_{H^+} = k_{In} \frac{1-\alpha}{\alpha}, \tag{19}$$

gdzie α oznacza zdysocjowaną część całkowitej ilości wskaźnika. Zabarwienie roztworu w przypadku opisanym wyżej zależy od stosunku ilościowego postaci niezdysocjowanej i zdysocjowanej wskaźnika, ponieważ każda z nich powoduje różne zabarwienie. Z równania (18) wynika, że stosunek ten jest bezpośrednio związany z aktywnością lub stężeniem jonów wodorowych w danym ośrodku. W roztworze kwaśnym, gdzie a_{H^+} jest duże, stężenie cząsteczek niezdysocjowanych, zgodnie z równaniem (18), powinno rosnąć i wskaźnik powinien mieć zabarwienie zależne od przeważających ilościowo cząsteczek HIn; w roztworze alkalicznym, odwrotnie, powinny przeważać cząsteczki zdysocjowane i zabarwienie zależy przede wszystkim od barwy jonów In^-.

W postaci, w której zazwyczaj używa się wskaźników, jedynie nieliczne z nich są zasadami. Jako przykład wskaźników tego typu może służyć oranż metylowy — będący solą sodową kwasu p-dwumetyloaminoazobenzenosulfonowego; jego działanie, jako wskaźnika, jest powodo-

wane obecnością zasadowej grupy dwumetyloaminowej $—N(CH_3)_2$. Nie wynika stąd jednak, że nie można uważać za wskaźnik czerwonego kwasu $—NH(CH_3)_2^+$ sprzężonego z tą zasadą, chociaż nie stosuje się zwykle wskaźnika w tej postaci. Ponieważ własności roztworów wodnych wyraża się zwykle za pomocą wartości *pH*, a nie *pOH*, więc wygodniej jest traktować wszystkie wskaźniki jak kwasy. Jeżeli zdarzy się, że wskaźnik w swej zwykłej postaci jest zasadą, układ traktuje się tak, jakby w nim znajdował się kwas sprzężony z tą zasadą. Wszystkie układy wskaźników składają się, oczywiście, ze sprzężonych: kwasu i zasady, tj. HIn i In^-, i dlatego istnieje pewna dowolność w klasyfikowaniu pewnych wskaźników jako kwasów, a innych jako zasad. Klasyfikacja wskaźnika dotyczy substancji w tej postaci, w jakiej zwykle bywa on używany; oranż metylowy stosuje się np. przeważnie jako sól sodową sulfokwasu wolnej zasady i dlatego nosi on nazwę *wskaźnika alkalicznego*. Jeżeliby jednak był używany w postaci chlorowodorku lub innej soli zasady, to byłby nazywany *wskaźnikiem kwaśnym*. W dalszym wykładzie wszystkie wskaźniki przyjmiemy dla uproszczenia i ujednolicenia za kwasy.

Zakres stosowalności wskaźników. Jeżeli przyjmiemy — jak podano na str. 338 — że barwę postaci zdysocjowanej wskaźnika można rozróżnić, gdy 9% całkowitej zawartości wskaźnika istnieje w tej barwnej postaci, tj. $\alpha = 0{,}09$, to z równania (19) wynika, że graniczna wartość aktywności jonów wodorowych, przy której wskaźnik ma jeszcze swą barwę kwaśną, uwarunkowaną obecnością HIn, wynosi

$$a_{H^+} = k_{In} \frac{0{,}91}{0{,}09} \approx 10 k_{In},$$

skąd

$$pH \approx pk_{In} - 1, \qquad (20)$$

gdzie pk_{In}, wykładnik wskaźnika, jest równy, jak zwykle, $-\lg k_{In}$. Jeżeli wskaźnik jest zdysocjowany w 91%, tj. $\alpha = 0{,}91$, to zabarwienia postaci niezdysocjowanej w tej mieszaninie nie da się zauważyć i barwa roztworu odpowiada postaci alkalicznej. Wtedy wartość *pH*, przy której wskaźnik dostarcza całkowicie roztworowi swego alkalicznego zabarwienia, określa się zgodnie z równaniem (19) w sposób następujący:

$$a_{H^+} = k_{In} \frac{0{,}09}{0{,}91} \approx \frac{1}{10} k_{In},$$

skąd

$$pH \approx pk_{In} + 1. \qquad (21)$$

Podczas wzrostu *pH* roztworu wskutek dodawania zasady barwa wskaźnika zaczyna ulegać widocznej zmianie, gdy $pH \approx pk_{In} - 1$, przy czym

ulega zmianie całkowitej, o ile można to stwierdzić wzrokowo, gdy $pH \approx pk_{In} + 1$. Zatem zakres zmiany barwy wskaźnika jest w przybliżeniu równy dwom jednostkom *pH*, po jednej w każdą stronę od *pH* równego pk_{In}. Ponieważ różne wskaźniki mają różne wartości k_{In}, zakres, w którym następuje zmiana barwy, jest różny dla poszczególnych wskaźników.

Jeżeli wskaźnik jest zdysocjowany w 50%, tj. $\alpha = 0{,}5$, to z równania (19) wynika, że

$$a_{H^+} = k_{In},$$

skąd

$$pH = pk_{In}. \tag{22}$$

Gdy zatem aktywność lub stężenie jonu wodorowego jest równe stałej wskaźnika, wskaźnik składa się z równych ilości postaci zdysocjowanej i niezdysocjowanej, a zatem wykazuje dokładnie swą barwę przejściową.

O z n a c z a n i e s t a ł y c h w s k a ź n i k ó w. Prosta metodą oznaczania stałej wskaźnika polega na wykorzystaniu równania (22). W tym celu sporządza się dwa roztwory zawierające jednakową ilość wskaźnika — w roztworze pierwszym tylko w postaci kwaśnej, a w drugim — w zasadowej, i umieszcza się oba roztwory jeden za drugim. Obserwowana barwa takiego układu dwóch roztworów jest równoważna zabarwieniu całkowitej ilości wskaźnika składającego się z równych ilości postaci zdysocjowanej i niezdysocjowanej. Następnie sporządza się szereg roztworów buforowych o znanym *pH* (patrz rozdz. XI), przy czym do każdego z nich dodaje się dwukrotnie większą ilość wskaźnika od tej, która znajdowała się w każdym z opisanych wyżej roztworów. Zabarwienie tych roztworów buforowych porównuje się z zabarwieniem wspomnianej wyżej kombinacji 2 roztworów. Roztwór buforowy, którego zabarwienie odpowiada zabarwieniu tej kombinacji, zawiera równe ilości wskaźnika zdysocjowanego i niezdysocjowanego i jego *pH* jest równe szukanemu pk_{In}.

Zwykła metoda oznaczania stałej wskaźnika polega na wykorzystaniu równania (19) i oznaczeniu stosunku ilościowego postaci niezdysocjowanej do zdysocjowanej wskaźnika w roztworze o znanym *pH*. Najdokładniejsza metoda polega na pomiarze tego stosunku za pomocą spektrofotometru, w sposób podobny do opisanego na str. 386. Jeżeli substancja jest wskaźnikiem jednobarwnym i jest zabarwiona tylko w jednej postaci (zdysocjowanej) i bezbarwna w drugiej (niezdysocjowanej), jak np. fenoloftaleina lub p-nitrofenol, to substancja taka daje ostre pasmo adsorpcji w części widzialnej widma. Mierząc współczynnik ekstynkcji w warunkach, gdy cała substancja znajduje się w swej postaci zabarwionej, np. w roztworze alkalicznym, można na podstawie prawa Beera ozna-

czyć stężenie postaci zabarwionej ze stopnia pochłaniania światła przez wskaźnik (por. rys. 98). Oznaczenie to można prowadzić w dowolnym roztworze o znanym *pH*. Z całkowitej ilości użytego wskaźnika można określić wielkość $\frac{1-\alpha}{\alpha}$ i stąd wyznaczyć k_{In}. Zasada oznaczania stałej wskaźnika tą metodą jest analogiczna do metody opisanej na str. 387 dla stałej dysocjacji kwasu. k_{In} jest w zasadzie pozorną stałą dysocjacji wskaźnika, który składa się tylko z jednej postaci niezdysocjowanej HIn i jednej zdysocjowanej $\mathrm{In^-}$ o różnych barwach.

Na ogół wskaźnik dwubarwny ma dwa pasma absorpcji — po jednym dla każdej postaci zabarwionej. Na drodze pomiaru stopnia pochłaniania w obszarze obu tych pasm przez roztwory o określonych *pH* i porównanie z odpowiednimi wartościami otrzymanymi dla całkowicie kwaśnego i całkowicie alkalicznego roztworu można obliczyć bezpośrednio stosunek ilości postaci zdysocjowanej do niezdysocjowanej w danym roztworze.

Stosunek ten można w braku spektrofotometru oznaczyć bezpośrednio wzrokowo. W przypadku wskaźnika jednobarwnego jego część, istniejąca w postaci zdysocjowanej (zwykle zabarwionej), oznacza się przez porównanie natężenia zabarwienia wskaźnika w roztworze badanym z roztworem zawierającym różne, znane ilości wskaźnika, przeprowadzone całkowicie w drugą postać przez dodatek zasady. Dla wskaźnika dwubarwnego stosuje się kombinację roztworów wskaźnika w postaci kwaśnej i zasadowej, ustawionych w przezroczystych naczyniach jeden za drugim, przy czym względne ilości tych postaci zmienia się tak długo, aż zabarwienie „wypadkowe“ będzie identyczne z zabarwieniem roztworu badanego. Dokładniejsze wyniki można otrzymać stosując specjalne kolorymetry do porównywania barw.

W tablicy 64 podano wartości pk_{In} szeregu stosowanych wskaźników, obszary *pH* ich stosowania i ich barwy charakterystyczne w roztworze kwaśnym i alkalicznym.

Oznaczanie *pH* za pomocą roztworów buforowych. Jeżeli można przyrządzić szereg roztworów buforowych o znanych *pH*, które odpowiadają badanemu obszarowi *pH*, to oznaczenie nieznanej wartości *pH* nie przedstawia trudności. Przede wszystkim należy we wstępnych próbach wybierać taki wskaźnik, który daje dobrze widoczną barwę przejściową w roztworze badanym. Otrzymane zabarwienie porównuje się z zabarwieniem, które wykazuje ta sama ilość wskaźnika w różnych roztworach o znanym *pH*. Gdy nie ma błędu solnego, który zostanie dalej omówiony, *pH* badanego roztworu ma tę samą wartość co i roztworu buforowego, w którym wskaźnik ma jednakowe zabarwie-

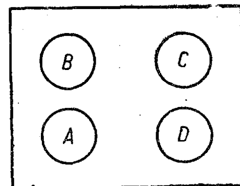
Tablica 64

Niektóre wskaźniki i ich własności charakterystyczne

Wskaźnik	pk_{In}	Obszar pH	Barwa	
			w kwasie	w zasadzie
Błękit tymolowy	1,51	1,2 — 2,8	czerwona	żółta
Oranż metylowy	3,7	3,1 — 4,4	,,	,,
Błękit bromofenolowy	3,98	3,0 — 4,6	żółta	niebieska
Zieleń bromokrezolowa	4,67	3,8 — 5,5	,,	,,
Czerwień metylowa	5,1	4,2 — 6,3	czerwona	żółta
Czerwień chlorofenolowa	5,98	4,8 — 6,4	żółta	czerwona
Czerwień bromofenolowa	6,16	5,2 — 6,8	,,	,,
Purpura bromokrezolowa	6,3	5,2 — 6,8	,,	purpurowa
Błękit bromotymolowy	7,0	6,0 — 7,6	,,	niebieska
p-Nitrofenol	7,1	5,6 — 7,6	bezbarwna	żółta
Czerwień fenolowa	7,9	6,8 — 8,4	żółta	czerwona
Czerwień krezolowa	8,3	7,2 — 8,8	,,	,,
Purpura metakrezolowa	8,32	7,4 — 9,0	,,	purpurowa
Błękit tymolowy	8,9	8,0 — 9,6	,,	niebieska
Krezoloftaleina	9,4	8,2 — 9,8	bezbarwna	czerwona
Fenoloftaleina	9,4	8,3 — 10,0	,,	,,
Tymoloftaleina	9,4	9,2 — 10,6	,,	niebieska
Żółcień alizarynowa	—	10,0 — 12,0	żółta	fioletowa
Nitramina	—	11,0 — 13,0	bezbarwna	pomarańczowobrązowa

nie. Jeżeli można przyrządzić wystarczającą ilość roztworów o znanym *pH*, to metoda ta może dać wyniki z dokładnością do 0,05 jednostek *pH*.

Podczas badania roztworów zabarwionych należy wziąć pod uwagę nakładanie się barwy własnej roztworu i barwy wskaźnika; pomiary takie można wykonywać za pomocą urządzenia przedstawionego na rysunku 95. Zabarwiony roztwór, do którego dodaje się określoną ilość wskaźnika, umieszcza się w rurce *A*, a w rurce *B* — czystą wodę. Rurka *C* zawiera roztwór badany bez wskaźnika, a rurka *D* — roztwór buforowy o znanym *pH* i ilość wskaźnika równą dodanej do *A*. Roztwór *D* należy zmieniać tak długo, aż barwa wypadkowa roztworów *C* i *D* będzie identyczna z barwą wypadkową *A* i *B*. Po osiągnięciu tego stanu *pH* roztworu *A* jest równe *pH* roztworu *D*.



95. Oznaczenie *pH* roztworów barwnych za pomocą wskaźników.

O z n a c z a n i e *pH* b e z r o z t w o r ó w b u f o r o w y c h. Jeżeli

stała wskaźnika jest znana, można oznaczyć *pH* roztworu nieznanego bez używania roztworów buforowych. W zasadzie stosuje się tu te same metody, co i w przypadku oznaczania stałej wskaźnika, tylko wtedy przyjmowano, że znane jest *pH* roztworu, a oznacza się pk_{In}; w tym przypadku zagadnienie jest odwrotne. W tym celu logarytmuje się równanie (18) i nadaje się mu postać

$$pH = pk_{In} + \lg \frac{\text{stężenie postaci zdysocjowanej}}{\text{stężenie postaci niezdysocjowancj}},$$

$$pH = pk_{In} + \lg \frac{\text{natężenie barwy postaci alkalicznej}}{\text{natężenie barwy postaci kwaśnej}}. \tag{23}$$

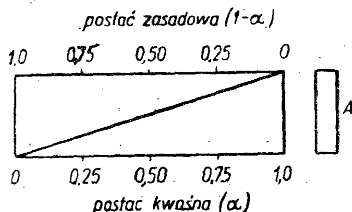
Oznaczanie *pH* sprowadza się zatem do pomiaru stosunku natężeń barwy dwóch skrajnych kolorów, które wykazuje dany wskaźnik w danym roztworze.

1) Metoda klinów Bjerruma [12]. Prostokątne pudełko szklane dzieli się wzdłuż przekątnej płytką szklaną na dwie części w kształcie klinów. Można również skleić ze sobą balsamem kanadyjskim dwa kliny szklane; w obu przypadkach otrzymuje się naczynie przedstawione na rysunku 96. Do jednego z klinów wlewa się kwaśny roztwór wskaźnika, a do drugiego — jego roztwór alkaliczny. Oglądając ten układ klinów z przodu, w świetle przechodzącym, można zaobserwować stopniową zmianę barwy od strony prawej ku lewej — od postaci kwaśnej wskaźnika do alkalicznej, dzięki nakładaniu się barw stopniowo malejących ilości postaci kwaśnej i rosnących ilości postaci alkalicznej. Roztwór badany umieszcza się w naczyniu szklanym, o grubości naczynia składającego się z klinów (rys. 96, A), i dodaje się doń wskaźnika w takiej ilości, aby stężenie wskaźnika było równe jego stężeniu w klinach. Następnie znajduje się takie miejsce naczynia klinowego, w którym zabarwienie sumaryczne obu roztworów alkalicznego i kwaśnego jest takie same, jak zabarwienie roztworu badanego. Stosunek grubości warstw roztworów w klinach w tym miejscu daje szukany stosunek stężeń zgodnie z równaniem (23). Jeżeli — jak na rysunku — boki pudełka są wycechowane, to grubość warstw obu roztworów można wprost odczytać, a następnie obliczyć odpowiednią wartość *pH*.

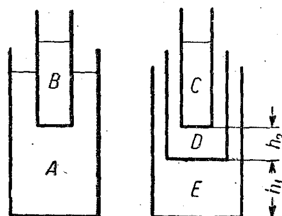
Klin podwójny można wycechować w ten sposób, aby można było odczytywać wprost wartość drugiego, logarytmicznego wyrazu prawej strony równania (23).

2) Metoda kolorymetryczna. Jedną z prostszych konstrukcji kolorymetru pokazano na rysunku 97. Badany roztwór umieszcza się w naczyniu *A* i dodaje się doń określoną ilość wskaźnika. Nieruchomą płaskodenną rurkę *B* wypełnia się wodą do określonej wysokości. Nieru-

chomą rurkę *C* umocowuje się na tym samym poziomie i wypełnia wodą do tej samej wysokości co i rurkę *B*. Rurka *C* umieszczona jest w ruchomym cylindrze *D*, w którym znajduje się kwaśny roztwór

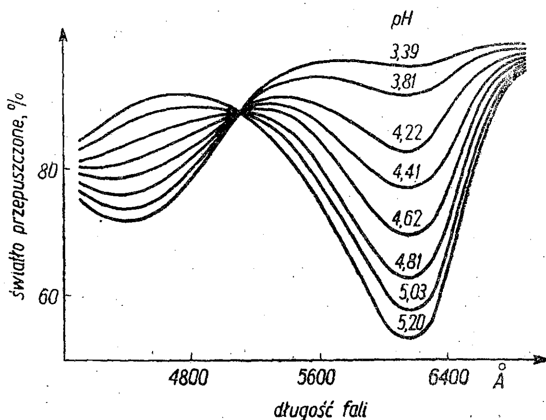


96. Schemat metody klinów Bjerruma.



97. Kolorymetr do oznaczania *pH*.

wskaźnika; cylinder *D* znajduje się w naczyniu *E*, wypełnionym roztworem alkalicznym wskaźnika. Stężenie wskaźnika w *D* i *E* jest takie samo, jak i w badanym roztworze w naczyniu *A*. Wewnętrzną rurkę *D* przesuwa się do góry i na dół, aż barwa widziana przez *C*, *D* i *E* będzie identyczna z barwą widzianą przez *B* i *A*. Stosunek ilości postaci zasadowej i kwaśnej wskaźnika w *A* jest równy stosunkowi wysokości $\frac{h_1}{h_2}$; z pomiaru tych wysokości można obliczyć *pH*. Jeżeli roztwór badany jest zabarwiony, to do *C* zamiast wody należy wlać ten roztwór badany do tej samej wysokości: wtedy barwa roztworu nakłada się w każdym przypadku na barwę wskaźnika. Stosując specjalne kolorymetry można porównywać barwy tak dokładnie, że wartości *pH* dadzą się oznaczać z dokładnością do 0,01 jednostki.



98. Pochłanianie światła przez zieleń bromokrezolową.

3) Metoda spektrofotometryczna [13]. Na podstawie widma absorpcyjnego można dokładnie oznaczyć w roztworze stosunek ilości wskaźnika w obu postaciach; w zasadzie metoda ta jest taka sama, jak opisana wyżej na str. 385 i 427. Dla ilustracji zależności stopnia pochłaniania światła od *pH* podano na rysunku 98 krzywe zależności natężenia światła przechodzącego od długości fali, otrzymane dla zieleni bromo-

krezolowej w roztworach o różnych wartościach *pH*. Jeżeli stopień pochłaniania światła jest znany dla czysto zasadowej postaci wskaźnika, to można w ten sposób zupełnie dokładnie oznaczyć stosunek między obu postaciami w danym roztworze, a więc i *pH* tego roztworu.

B ł ę d y p o p e ł n i a n e p o d c z a s s t o s o w a n i a w s k a ź n i k ó w. Istnieją trzy główne źródła błędów oznaczania *pH* za pomocą wskaźników [14]. Przede wszystkim, jeżeli roztwór badany nie jest buforowy, jak np. roztwór bardzo słabego kwasu lub zasady, lub soli obojętnych mocnych kwasów i zasad, to dodatek wskaźnika może wywołać znaczną zmianę *pH*. Błąd ten można zmniejszyć przez zastosowanie małej ilości wskaźnika i to takiego, który w przybliżeniu ma takie samo *pH*, jak i roztwór badany. Takie roztwory wskaźnika noszą nazwę *izohydrycznych* z roztworem badanym.

Drugą możliwą przyczyną błędów jest obecność białek. Na ogół zastosowanie wskaźników do oznaczania *pH* roztworów zawierających białka daje wyniki niezadowalające. Wielkość tego błędu zależy od własności wskaźnika; zwykle błąd jest mniejszy dla wskaźników o małym ciężarze cząsteczkowym niż dla wskaźników o cząsteczce złożonej.

Znaczne ilości soli obojętnych wywołują zmianę zabarwienia wskaźnika, nie związaną ze zmianą *pH*, co powoduje również błędy. Ten wpływ soli obojętnych jest w zasadzie powodowany przez dwa czynniki: po pierwsze, sól może wpływać na zdolność pochłaniania światła przez jedną z dwu postaci wskaźnika, a po wtóre, zmiana siły jonowej roztworu wpływa na aktywność danego wskaźnika. Przy wyprowadzeniu równania (17) przyjmowano aktywności wskaźnika w postaci niezdysocjowanej i zdysocjowanej za równe odpowiednim stężeniom wskaźnika; założenie to jest poprawne, gdy siła jonowa roztworu jest mała; w przypadku przeciwnym równanie (19) należy przedstawić w sposób następujący:

$$a_{H^+} = K_{In}\frac{1-\alpha}{\alpha}\cdot\frac{f_{HIn}}{f_{In^-}},$$

gdzie f_{HIn} i f_{In^-} oznaczają współczynniki aktywności postaci niezdysocjowanej i zdysocjowanej. Po zlogarytmowaniu równanie to przybiera postać

$$pH = pK_{In} + \lg\frac{\alpha}{1-\alpha} + \lg\frac{f_{In^-}}{f_{HIn}},$$

a na podstawie uogólnionego równania Debye'a—Hückela dla $\lg\frac{f_{In^-}}{f_{HIn}}$ otrzymamy

$$pH = pK_{In} + \lg\frac{\alpha}{1-\alpha} - A\sqrt{\mu} + C\mu. \qquad (24)$$

Dla danego odcienia barwy, odpowiadającego określonej wartości $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ rzeczywista wartość *pH* zależy od siły jonowej roztworu. W przypadku małej siły jonowej (np. mniejszej niż 0,01) można zaniedbać błąd wywołany obecnością soli obojętnej.

Rzeczywisty wpływ błędu powodowanego obecnością soli obojętnej jest mniejszy niż wynika to z równania (24), ponieważ doświadczalne wartości pK_{In} są zwykle oparte na oznaczeniach wykonanych w roztworach buforowych o znacznej sile jonowej. Równanie (24) daje wyniki zgodne z danymi doświadczalnymi pod warunkiem, że wykładnik wskaźnika pK_{In} ma poprawną wartość termodynamiczną, otrzymaną przez ekstrapolację do rozcieńczenia nieskończenie wielkiego.

Wskaźniki uniwersalne. Ponieważ obszar stosowalności danego wskaźnika jest ograniczony, należy zawsze wykonać pomiary wstępne dotyczące roztworu badanego w celu znalezienia przybliżonej wartości *pH*; na podstawie tej wartości można dobrać odpowiedni wskaźnik. Do pomiarów wstępnych bardzo dobrze nadają się tzw. *wskaźniki uniwersalne* [15]. Składają się one z mieszaniny czterech lub pięciu wskaźników dobranych w ten sposób, żeby ich barwy nie zachodziły na siebie wzajemnie. Wskaźniki te dostarczają szeregu zmiennych barw w obszarze *pH* od 3 do 11. Wygodny i prosty wskaźnik uniwersalny otrzymuje się przez zmieszanie równych objętości 0,1%-owych roztworów czerwieni metylowej, α-naftoloftaleiny, tymoloftaleiny, fenoloftaleiny i błękitu bromotymolowego; barwy tego wskaźnika dla różnych wartości *pH* podano w tablicy.

	Barwa							
	czerwona	czerwonopomarańczowa	żółta	żółtozielona	zielona	niebieskozielona	niebieskofioletowa	czerwonofioletowa
pH	4	5	6	7	8	9	10	11

Przez dodatek niewielkiej ilości tego wskaźnika uniwersalnego do roztworu badanego można oznaczyć w przybliżeniu wartość *pH*. W celu dokładniejszego oznaczenia *pH* można z tablicy 64 wybrać wskaźnik

najbardziej odpowiedni. Wskaźnik uniwersalny stosuje się często, gdy trzeba określić *pH* w sposób przybliżony, jak np. w analizie jakościowej i wagowej oraz w produkcji.

Zadania

1. Jakie *pH* mają roztwory, w których stężenie (aktywność) jonów wodorowych wynosi 2,50, $4{,}85 \cdot 10^{-4}$ i $0{,}79 \cdot 10^{-10}$ gramojonów na litr? Obliczyć *pH* 0,0095n roztworu NaOH w temperaturze 25°C przyjmując, że wodorotlenek jest zdysocjowany całkowicie, a roztwór jest doskonały.

2. Gazowa elektroda wodorowa w roztworze 0,05m kwaśnego ftalanu potasowego połączona z nasyconą elektrodą kalomelową tworzy ogniwo o SEM = −0,4765 V w temperaturze 38°C. Obliczyć *pH* roztworu, który w podobnym ogniwie spowoduje powstanie SEM = −0,7243 V.

3. Ogniwo z elektrodą szklaną:

Pt | chinhydron w roztworze buforowym o *pH* = 4,00 | szkło | chinhydron w roztworze buforowym o *pH* = 7,63 | Pt

ma SEM równą 0,2265 V w temperaturze 25°C. Obliczyć potencjał asymetrii elektrody szklanej.

4. Jaka jest aktywność jonów wodorowych w roztworach o *pH* równym 13,46; 5,94 i −0,5. Jakie są odpowiednie aktywności jonu wodorotlenowego w temperaturze 25°C, jeżeli aktywność wody w każdym z tych przypadków jest równa jedności.

5. Elektroda chinhydronowa w roztworze o nieznanym *pH* jest połączona kluczem elektrolitycznym wypełnionym nasyconym roztworem chlorku potasowego z 0,1n półogniwem kalomelowym; SEM ogniwa wynosi 0,3394 V w temperaturze 30°C. Obliczyć *pH* roztworu.

6. Gdyby elektroda tlenowa była odwracalna, to jakiej zmiany SEM należałoby oczekiwać, jeżeliby zamieniono w danym ogniwie gazową elektrodę tlenową o ciśnieniu 1 Atm w temperaturze 25°C na: 1) elektrodę wodorową o ciśnieniu 1 Atm i 2) elektrodę chinhydronową?

7. Postać kwasowa wskaźnika ma barwę żółtą, a zasadowa — czerwoną. Wskaźnik wprowadzono do roztworu buforowego o *pH* = 6,35. Za pomocą pomiarów spektrofotometrycznych stwierdzono, że stopień pochłaniania tego roztworu w żółtej części widma wynosi 0,82 wartości pochłaniania w roztworze o *pH* = 3,0. Obliczyć pk_{In} danego wskaźnika.

Literatura

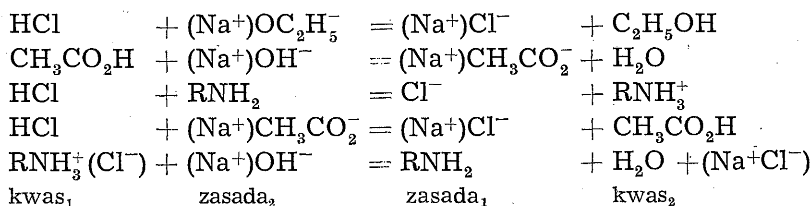
1. Hitchcock, Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1812 (1937); **60**, 2710 (1938); MacInnes, Belcher, Shedlovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1094 (1938); Cohn, Heyroth, Menkin, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 696 (1928).
2. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **35**, 847 (1913); Clark, The Determination of Hydrogen Ions, 1928; Britton, Hydrogen Ions, 1932; Glasstone, The Electrochemistry of Solutions, 1937, str. 375; Hamer, Acree, *J. Res. Nat. Bur. Standards* **23**, 647 (1939).

3. Furman, *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 12 (1922); *Trans. Electrochem. Soc.* **43**, 79 (1923); Britton, *J. Chem. Soc.* 127, 1896, 2148 (1925); Richards, *J. Phys. Chem.* **32**, 990 (1928).
4. Harned, Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 4849 (1933); Hovorka, Dearing, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 446 (1935).
5. Glasstone, The Electrochemistry of Solutions, 1937, str. 378.
6. Conant i in., *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 1959 (1925); **49**, 3047 (1927); Heston, Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1462 (1934).
7. Kolthoff, Hartong, *Rec. trav. chim.* **44**, 113 (1925); Roberts, Fenwick, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 2125 (1928); Parks, Beard, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 856 (1932); Perley, *Ind. Eng. Chem.* (*Anal. Ed.*) **11**, 316 (1939); Hovorka, Chapman, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 955 (1941).
8. Glasstone, *Ann. Rep. Chem. Soc.* **30**, 283 (1933); Müller Dürichen, *Z. Elektrochem* **41**, 559 (1936); **42**, 31, 730 (1936); Schwabe, *Z. Elektrochem.* **41**, 681 (1935); Dole, The Glass Electrode, 1941.
9. Hughes, *J. Chem. Soc.* 491 (1928); MacInnes, Dole, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 29 (1930); MacInnes, Belcher, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 3315 (1931); Dole, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 4260 (1931), **54**, 3095 (1932); Schwabe, *Z. Elektrochem.* **41**, 681 (1935); Kratz, *Z. Elektrochem.* **46**, 259 (1940).
10. Dole, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 4260 (1930); **54**, 2120, 3095 (1932); Dole, Experimental and Theoretical Electrochemistry, 1935, rozdział XXV; Dole, The Glass Electrode, 1941; Haugaard, *J. Phys. Chem.* **45**, 148 (1941).
11. Kolthoff, Rosenblum, Acid-Base Indicators, 1937.
12. Bjerrum, *Ahren's Sammlung*, 1914, No 21; Kolthoff, *Rec. trav. chim.* **43**, 144 (1924); McCrae, *Analyst* **51**, 287 (1926).
13. Brode, *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 581 (1924); Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 2232 (1924); Holmes, Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 221, 226 (1925); Vlés, *Compt. rend.* **180**, 584 (1925); Fortune, Mellon, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 2607 (1938).
14. McCrumb, Kenny, *J. Soc. Chem. Ind.* **49**, 425T (1930); Kolthoff, Rosenblum, Acid-Base Indicators, rozdział X, 1937.
15. Carr, *Analyst* **47**, 196 (1922); Clark, The Determination of Hydrogen Ions, 1928, str. 97; Britton, Hydrogen Ions, 1932, str. 286; Kolthoff, Rosenblum, Acid-Base Indicators, 1937, str. 170.

ROZDZIAŁ XI

ZOBOJĘTNIANIE I HYDROLIZA

Rodzaje reakcji zobojętniania. Termin „zobojętnianie" stosuje się zwykle do reakcji jednego gramorównoważnika kwasu z jednym gramorównoważnikiem zasady. Jeżeli terminy „kwas" i „zasada" oznaczają pojęcia zdefiniowane w rozdziale IX, to produktami reakcji zobojętniania niekoniecznie muszą być sól i woda, jak w klasycznej koncepcji kwasów i zasad, lecz są to sprzężone zasada i kwas, utworzone z kwasu i zasady reagujących ze sobą. W przypadku reakcji zachodzących między kwasami w wąskim tego słowa znaczeniu, jak np. kwasem solnym, octowym itd., i mocnymi zasadami, jak np. roztworami wodorotlenków w wodzie lub roztworami alkoholanów w alkoholu, nie ma różnicy między określeniem dawnym i nowym; jednak wydaje się, że lepiej jest rozpatrywać wszystkie typy reakcji zobojętniania z ogólnego punktu widzenia, odpowiadającego współczesnej teorii kwasów i zasad. Zgodnie z tą teorią wszystkie następujące reakcje są przykładami reakcji zobojętniania:

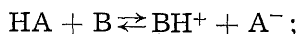


$$
\begin{array}{lllll}
HCl & + (Na^+)OC_2H_5^- & = (Na^+)Cl^- & + C_2H_5OH & \\
CH_3CO_2H & + (Na^+)OH^- & = (Na^+)CH_3CO_2^- & + H_2O & \\
HCl & + RNH_2 & = Cl^- & + RNH_3^+ & \\
HCl & + (Na^+)CH_3CO_2^- & = (Na^+)Cl^- & + CH_3CO_2H & \\
RNH_3^+(Cl^-) & + (Na^+)OH^- & = RNH_2 & + H_2O & + (Na^+Cl^-) \\
\text{kwas}_1 & \text{zasada}_2 & \text{zasada}_1 & \text{kwas}_2 &
\end{array}
$$

Dwie ostatnie reakcje są specjalnie interesujące, ponieważ należą do grupy reakcji zazwyczaj znanych jako reakcje podwójnej wymiany. W pierwszej z tych dwu reakcji mocny kwas (solny) wypiera kwas słaby (octowy) z jego soli, a w drugiej słaba zasada, np. amoniak lub amina, jest wypierana z chlorowodorku (soli) przez mocną zasadę. Jak to zostanie dalej wyjaśnione, znacznie łatwiej można zrozumieć te procesy traktując je jako reakcje zobojętniania, którymi są one w istocie, w szerokim znaczeniu tego pojęcia.

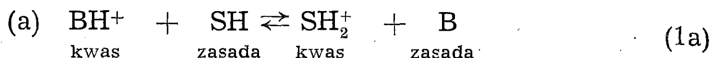
Zobojętnianie niezupełne. Lioliza. Jeżeli zmieszamy jeden gramorównoważnik kwasu z jednym gramorównoważnikiem zasady, to stopień

zobojętnienia zależy od własności kwasu, zasady i rozpuszczalnika. Jeżeli HA oznacza kwas, B — zasadę, a SH — rozpuszczalnik amfiprotonowy, tj. taki rozpuszczalnik, który może reagować albo jako kwas, albo jako zasada, to zachodzi następująca reakcja zobojętniania:



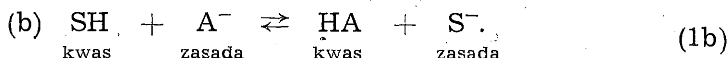
$$HA + B \rightleftarrows BH^+ + A^-;$$

ponieważ jednak rozpuszczalnik jest amfiprotonowy, więc mogą zachodzić dwie reakcje z jego udziałem



$$\text{(a)}\quad \underset{\text{kwas}}{BH^+} + \underset{\text{zasada}}{SH} \rightleftarrows \underset{\text{kwas}}{SH_2^+} + \underset{\text{zasada}}{B} \qquad (1a)$$

oraz



$$\text{(b)}\quad \underset{\text{kwas}}{SH} + \underset{\text{zasada}}{A^-} \rightleftarrows \underset{\text{kwas}}{HA} + \underset{\text{zasada}}{S^-}. \qquad (1b)$$

W pierwszej z nich powstaje z powrotem wolna zasada B, a w drugiej — wolny kwas HA; wynika stąd, że procesy te stoją na przeszkodzie całkowitemu zobojętnieniu. To częściowe odwrócenie reakcji zobojętniania lub zahamowanie całkowitego zobojętnienia jest znane pod nazwą *liolizy* lub *solwolizy;* w szczególnym przypadku wody jako rozpuszczalnika stosuje się nazwę *hydrolizy.*

Warunki konieczne do całkowitego zobojętnienia. Aby zobojętnienie było zupełne, reakcje liolizy powinny być w możliwie największym stopniu usunięte. Dla cofnięcia reakcji (a) trzeba, aby B było o wiele mocniejszą zasadą niż rozpuszczalnik SH; w tym przypadku równowaga ulega przesunięciu na lewo. Następnie, aby zobojętnienie było praktycznie całkowite, trzeba równowagę danej reakcji zobojętniania przesunąć na prawo i dlatego B powinno być mocniejszą zasadą niż anion A^-. Dla całkowitego zobojętnienia zatem zależność mocy zasad powinna być więc następująca:



$$A^- < B > SH.$$

Jeżeli B jest słabą zasadą, to A^- musi być jeszcze słabszą; na str. 363 wykazano, że kwas mocny ma bardzo słabą z nim sprzężoną zasadę; a więc podany warunek jest spełniony, jeżeli HA jest bardzo mocnym kwasem. Rozpuszczalnik powinien być bardzo słabą zasadą; w tym celu należy stosować rozpuszczalnik silnie protogenowy, tj. kwaśny. Zgodnie z tymi wnioskami stwierdzono, że bardzo słabe zasady, jak np. acetoksym, można zobojętnić całkowicie najsilniejszym ze znanych kwasów — nadchlorowym, w roztworze kwasu octowego. W wodzie hydroliza typu (a) jest tak znaczna, że zobojętnienie acetoksymu — nawet za pomocą mocnego kwasu — zachodzi jedynie w nieznacznym stopniu.

Rozpatrując równowagę liolizy (b) można wykazać w sposób analo-

giczny, że dla całkowitego zobojętnienia kwasu HA powinien być spełniony następujący warunek dotyczący względnej mocy kwasów:



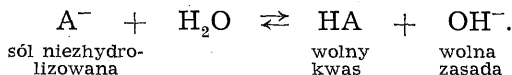
$$BH^+ < HA > SH.$$

Dla całkowitego zobojętnienia słabego kwasu HA należy więc używać bardzo mocnej zasady, aby sprzężony z nią kwas był bardzo słaby, rozpuszczalnik zaś powinien być protofilowy, jak np. eter, acetonitryl lub najlepiej ciekły amoniak.

Z przytoczonego rozumowania wynika, że proces liolizy (a) zależy przede wszystkim od słabości zasady B, a proces (b) od słabości kwasu HA. Jeżeli w danym rozpuszczalniku i zasada, i kwas są słabe, to mogą zachodzić oba typy reakcji liolizy, a całkowite zobojętnienie możliwe jest tylko w rozpuszczalniku aprotonowym, przy czym kwas HA powinien wykazywać znacznie większą tendencję do oddawania protonu niż BH^+ lub zasada B powinna mieć większe powinowactwo protonowe niż A^- (por. str. 389). W ośrodku o wyjątkowo silnie wyrażonych własnościach protofilowych, jak np. w acetonitrylu, możliwa jest tylko lioliza typu (a), w której uczestniczy słaba zasada; stosując mocną zasadę można w takim rozpuszczalniku całkowicie zobojętnić słabe kwasy. Podobnie w rozpuszczalniku o wyjątkowo silnych własnościach protogenowych, np. we fluorowodorze, zachodzi tylko lioliza typu (b); zatem w ośrodku takim można zobojętnić całkowicie słabą zasadę, jeżeli zastosuje się wystarczająco mocny kwas.

Hydroliza soli. Zjawisko liolizy czy hydrolizy, w przypadku gdy woda jest rozpuszczalnikiem, można rozpatrywać z dwóch punktów widzenia; w rozważaniach ogólnych podanych poprzednio można traktować to zjawisko z punktu widzenia niezupełnego zobojętnienia. Powrócimy jeszcze do tego poglądu. Inne podejście do zjawiska hydrolizy polega na badaniu równowagi, ustalającej się w procesie rozpuszczania soli w danym rozpuszczalniku; mamy tu oczywiście do czynienia z takim samym zjawiskiem, jak w reakcji zobojętniania jednego gramorównoważnika kwasu, odpowiadającego danej soli, jednym gramorównoważnikiem zasady. Ten sposób traktowania procesu hydrolizy zostanie tu rozpatrzony; wygodniej jest rozważać tę sprawę omawiając, jako przypadek specjalny, sól 1) słabego kwasu, 2) słabej zasady i 3) słabego kwasu i słabej zasady. Pierwsze dwie sole nazywa się często solami słabymi „jednostronnie", a ostatnią sól — słabą „dwustronnie". Sole mocnych kwasów i mocnych zasad nie ulegają reakcji hydrolizy z rozpuszczalnikiem, ponieważ ich sprzężone zasada i kwas są bardzo słabe; dlatego takich soli nie będziemy tu rozpatrywali, jednak proces zobojętniania mocnego kwasu mocną zasadą zostanie dalej opisany.

S ó l s ł a b e g o k w a s u i m o c n e j z a s a d y. Jeżeli sól NaA słabego kwasu HA zostanie rozpuszczona w wodzie i jeżeli roztwór nie jest zbyt stężony, to można uważać, że zachodzi całkowita dysocjacja soli na jony Na^+ i A^-. Ponieważ HA jest kwasem słabym, więc sprzężona z nim zasada A^- jest dosyć mocna, na skutek czego reaguje ona z cząsteczkami rozpuszczalnika (H_2O) dając typową równowagę hydrolizy, ujętą równaniem (1b); w przypadku szczególnym wody jako rozpuszczalnika równanie to można napisać w sposób następujący:



$$\underset{\text{sól niezhydrolizowana}}{A^-} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{wolny kwas}}{HA} + \underset{\text{wolna zasada}}{OH^-}.$$

Hydroliza soli polega więc na częściowym odtworzeniu wolnego słabego kwasu HA i mocnej zasady $(Na^+)OH^-$, z których utworzona była sól. Na skutek małej mocy kwasu HA następuje częściowe odwrócenie reakcji zobojętniania — tak właśnie często określa się hydrolizę. Wskutek hydrolizy powstają jony wodorotlenowe, czemu oczywiście towarzyszy spadek stężenia jonów wodorowych (por. str. 398); w wyniku więc zjawiska hydrolizy roztwór soli słabego kwasu i mocnej zasady ma odczyn alkaliczny. W ten sposób można objaśnić znany dobrze fakt, że takie sole metali alkalicznych, jak cyjanki, octany, fosforany i inne, mają w roztworze wyraźny odczyn alkaliczny.

Stosując do równowagi hydrolizy prawo działania mas otrzymamy K_h, *stałą hydrolizy* soli

$$K_h = \frac{a_{HA} \cdot a_{OH^-}}{a_{A^-}}, \tag{2}$$

jeżeli aktywność wody przyjąć za równą jedności. K_w— iloczyn jonowy wody i K_a — stała dysocjacji kwasu HA są zdefiniowane wyrażeniami

$$K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} \quad \text{i} \quad K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}};$$

z wyrażeń tych oraz z równania (2) otrzymamy

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}. \tag{3}$$

Stała hydrolizy jest zatem odwrotnie proporcjonalna do stałej dysocjacji słabego kwasu*: czym słabszy jest kwas, tym wyższą wartość ma stała hydrolizy jego soli.

* Należy zauważyć, że stała hydrolizy jest równa stałej dysocjacji zasady A^-, sprzężonej z kwasem HA.

Jeżeli zastąpimy aktywności iloczynami stężeń i współczynników aktywności, to równanie (2) przybierze postać

$$K_h = \frac{c_{HA} \cdot c_{OH^-}}{c_{A^-}} \cdot \frac{f_{HA} \cdot f_{OH^-}}{f_{A^-}}. \quad (4)$$

W roztworach o niskiej sile jonowej f_{HA} — współczynnik aktywności cząsteczek niezdysocjowanych — jest bardzo bliski jedności, a $\frac{f_{OH^-}}{f_{A^-}}$ stosunek współczynników aktywności dwóch jonów jednowartościowych — zgodnie z prawem granicznym Debye'a—Hückela, jest także równy jedności; wobec tego równanie (4) można przekształcić w postać mniej dokładną

$$k_h = \frac{c_{HA} \cdot c_{OH^-}}{c_{A^-}}, \quad (5)$$

która stosuje się dobrze do roztworów rozcieńczonych. Stałą termodynamiczną K_h, podobnie jak i w innych przypadkach, można zatem zastąpić przybliżoną „stałą" k_h.

Stopniem hydrolizy x nazywa się tę część każdego mola soli, która uległa hydrolizie. Jeżeli c oznacza stężenie stechiometryczne, a więc całkowite, soli NaA w roztworze, to stężenie soli niezhydrolizowanej wynosi $c(1 - x)$; ponieważ tę niezhydrolizowaną część soli można uważać za całkowicie zdysocjowaną na jony Na^+ i A^-, można więc napisać

$$c_{A^-} = c(1 - x).$$

Podczas hydrolizy powstają równoważne ilości OH^- i HA. Jeżeli pominąć dysocjację kwasu HA, ponieważ jest ona przypuszczalnie nieznaczna, szczególnie w obecności dużej ilości jonów A^-, to stężenia c_{OH^-} i c_{HA} powinny być równe i każde z nich równe cx, gdzie x oznacza część soli zhydrolizowanej; wobec tego

$$c_{OH^-} = c_{HA} = cx.$$

Podstawiając wartości c_{A^-} i c_{OH^-} do równania (5) otrzymamy

$$k_h = \frac{cx^2}{1 - x}, \quad (6)$$

skąd

$$x = -\frac{k_h}{2c} + \sqrt{\frac{k_h^2}{4c^2} + \frac{k_h}{c}}. \quad (7)$$

Z równania (7) można obliczyć stopień hydrolizy soli w roztworze o dowolnym stężeniu, jeżeli znana jest stała hydrolizy soli lub stała dy-

socjacji kwasu [porównaj równanie (5)]. Jeżeli k_h jest małe, np. w przypadku soli stosunkowo mocnego kwasu i w roztworze o niezbyt małym stężeniu soli, to równanie (7) sprowadza się do postaci

$$x \approx \sqrt{\frac{k_h}{c}}. \qquad (8)$$

W tym przypadku stopień hydrolizy jest w przybliżeniu proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego ze stałej hydrolizy i odwrotnie proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego ze stężenia soli w roztworze. Równanie (8) można wyrazić nieco inaczej, biorąc pod uwagę równanie (3), które w danym przypadku można napisać w postaci

$k_h = \frac{k_w}{k_a}$; wtedy

$$x \approx \sqrt{\frac{k_w}{k_a c}}. \qquad (9)$$

Porównując dwie sole różnych słabych kwasów o jednakowym stężeniu otrzymamy

$$\frac{x_1}{x_2} = \sqrt{\frac{(k_a)_2}{(k_a)_1}}. \qquad (10)$$

Wynika stąd, że stopień hydrolizy każdej soli jest odwrotnie proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego ze stałej dysocjacji kwasu; im słabszy jest więc kwas, tym większy jest stopień hydrolizy jego soli (w roztworze o danym stężeniu). Równanie (9) wykazuje, że stopień hydrolizy danej soli rośnie ze spadkiem stężenia. Uwzględniając równanie (7) i (8) można obliczyć stopień hydrolizy roztworu o dowolnym stężeniu soli mocnej zasady i słabego kwasu o znanej stałej dysocjacji. Wyniki takich obliczeń podano w tablicy 65; obliczenia wykonano dla temperatury 25°C, gdy k_w można przyjąć za równe 10^{-14}.

Tablica 65

Stopień hydrolizy soli słabych kwasów i mocnych zasad w temperaturze 25°C

k_a	k_h	Stężenie roztworu, n			
		0,001	0,01	0,1	1
10^{-4}	10^{-10}	$3,3 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$3,2 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}
10^{-6}	10^{-8}	$3,2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$3,2 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}
10^{-8}	10^{-6}	$3,2 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	$3,2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
10^{-10}	18^{-4}	0,27	0,095	$3,2 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}

Z tablicy wynika, że stopień hydrolizy rośnie ze spadkiem mocy kwasu i jego stężenia. Sól sodowa kwasu o stałej dysocjacji równej 10^{-10}, np. fenolu, jest zhydrolizowana w 0,001n roztworze w 27%. Należy zauważyć, że równania (7) i (8) dają prawie jednakowe wartości stopnia hydrolizy (tabl. 65), z wyjątkiem dwóch najbardziej rozcieńczonych roztworów soli kwasu, którego k_a wynosi 10^{-10}. W takich przypadkach przybliżone równanie (8) daje wartości 0,32 i 0,10, zamiast 0,27 i 0,095 podanych w tablicy i obliczonych z równania (7).

Wykazano już, że c_{OH^-} jest równe cx, a ponieważ iloczyn $c_{H^+} \cdot c_{OH^-}$ jest równy k_w, więc

$$c_{H^+} = \frac{k_w}{cx}. \qquad (11)$$

Jeżeli podstawimy wartość x z równania (9), to otrzymamy wyrażenie

$$c_{H^+} = \sqrt{\frac{k_w \cdot k_a}{c}}.$$

Logarytmując i zmieniając znaki otrzymamy

$$-\lg c_{H^+} = -\frac{1}{2}\lg k_w - \frac{1}{2}\lg k_a + \frac{1}{2}\lg c. \qquad (12)$$

W przybliżeniu można przyjąć $-\lg c_{H^+}$ za równy pH i wprowadzając podobne symbole dla $-\lg k_w$ i $-\lg k_a$ otrzymamy

$$pH = \frac{1}{2}pk_w + \frac{1}{2}pk_a + \frac{1}{2}\lg c. \qquad (12a)$$

Wobec tego pH, a zatem i alkaliczność roztworu soli słabego kwasu i mocnej zasady, rośnie ze spadkiem mocy kwasu, tj. ze wzrostem pk_a i ze wzrostem stężenia. Należy zwrócić uwagę na fakt, że mimo spadku stopnia hydrolizy ze wzrostem stężenia soli, pH roztworu wtedy rośnie. W tablicy 66 podano wartości pH, odpowiadające stałym dysocjacji kwasów i stężeniom soli z tablicy 65; równanie (12) jest spełniane w tych wszystkich przypadkach, gdy stosuje się równanie (8), w innych przypadkach wartości x czerpano z tablicy 65 i obliczano z równania (11).

W temperaturze 25°C pH roztworu obojętnego wynosi około 7,0; jak widać więc z tablicy 66, roztwory soli słabych kwasów mogą mieć znaczny odczyn alkaliczny.

W rozdziale IX wykazano, że stała dysocjacji kwasu ulega stosunkowo małym zmianom podczas zmian temperatury w obszarze od 0 do 100°C; jednak iloczyn jonowy wody rośnie wtedy około 500 razy. Wo-

bec tego z równania (3) wynika, że podczas wzrostu temperatury stała hydrolizy znacznie rośnie, a więc rośnie także stopień hydrolizy i *pH* w roztworze o danym stężeniu soli.

Tablica 66

Wartości *pH* roztworów soli słabych kwasów i mocnych zasad w temperaturze 25°C

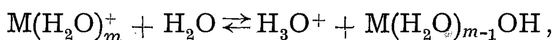
k_a	k_h	Stężenie roztworu, n			
		0,001	0,01	0,1	1
10^{-4}	10^{-10}	7,5	8,0	8,5	9,0
10^{-6}	10^{-8}	8,5	9,0	9,5	10,0
10^{-8}	10^{-6}	9,5	10,0	10,5	11,0
10^{-10}	10^{-4}	10,4	11,0	11,5	12,0

Sól słabej zasady i mocnego kwasu. Jeżeli zasada B jest słaba, to sprzężony z nią kwas BH^+ ma znaczną moc i dlatego dąży do reakcji z rozpuszczalnikiem zgodnie z równowagą hydrolizy (1a). Wynika stąd, że jeżeli sól słabej zasady i mocnego kwasu zostanie rozpuszczona w wodzie, to zachodzi częściowe odwrócenie reakcji zobojętniania i powstaje z powrotem pewna ilość kwasu H_3O^+ oraz słabej zasady B — sól hydrolizuje w roztworze. Jeżeli słaba zasada jest typu RNH_2, jak np. amoniak lub amina, to powstaje sprzężony kwas RNH_3^+ i podczas rozpuszczania soli w wodzie, np. RNH_3Cl, dysocjuje ona całkowicie na jony RNH_3^+ i Cl^-; jony RNH_3^+ ulegają hydrolizie



$$RNH_3^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + RNH_2 .$$

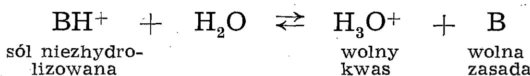
Jeżeli słabą zasadą jest wodorotlenek metalu, to sprzężonym kwasem jest prawdopodobnie uwodniony jon metalu, np. $Fe(H_2O)_6^{+++}$ lub $Cu(H_2O)_4^{++}$, lub ogólnie $M(H_2O)_m^+$; hydrolizę można zatem przedstawić następująco:



$$M(H_2O)_m^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + M(H_2O)_{m-1}OH ,$$

gdzie $M(H_2O)_{m-1}OH$ oznacza słabą zasadę. Powstawanie jonów H_3O^+, wskazuje na to, że w takim przypadku roztwór ma odczyn kwaśny.

Pisząc równanie równowagi hydrolizy w postaci ogólnej



$$\underset{\text{sól niezhydrolizowana}}{BH^+} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{wolny kwas}}{H_3O^+} + \underset{\text{wolna zasada}}{B}$$

można zastosować prawo działania mas do stałej hydrolizy

$$K_h = \frac{a_{H^+} \cdot a_B}{a_{BH}}, \quad (13)$$

a ponieważ

$$K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} \quad i \quad K_b = \frac{a_{BH^+} \cdot a_{OH^-}}{a_B},$$

więc

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}, \tag{14}$$

gdzie K_b oznacza stałą dysocjacji zasady B. Jak widać, równanie (14) jest analogiczne do równania (3) z tą tylko różnicą, że zamiast K_a zawiera ono K_b. Zaniedbując współczynniki aktywności w roztworach rozcieńczonych można równanie (13) uprościć

$$k_h = \frac{c_{H^+} \cdot c_B}{c_{BH}}, \tag{15}$$

a ponieważ $c_{H^+} = c_B = cx$, a $c_{BH^+} = c(1-x)$, więc równanie (15) przybiera postać

$$k_h = \frac{cx^2}{1-x}, \tag{16}$$

przy czym wyrażenie to ma postać identyczną z równaniem (6). Stopień hydrolizy można wyrazić w tym przypadku równaniem (7), które sprowadza się do równania (8), jeżeli zasada nie jest zbyt słaba lub roztwór nie jest zbyt rozcieńczony. Jeżeli zgodnie z przybliżonym równaniem (14) zastąpić k_h przez $\frac{k_w}{k_b}$, to otrzymamy

$$x \approx \sqrt{\frac{k_w}{k_b c}}. \tag{17}$$

Do danego przypadku stosuje się te same wnioski ogólne o wpływie stałej dysocjacji słabej zasady i stężenia soli na stopień hydrolizy, które podano w przypadku soli słabego kwasu. Dane zawarte w tablicy 65 odnoszą się i do tego przypadku, należy jednak w pierwszej kolumnie zastąpić k_a przez k_b. Ponieważ stałe dysocjacji nie zmieniają się znacznie z temperaturą, więc wpływ wzrostu temperatury na hydrolizę soli słabej zasady jest podobny jak i w przypadku hydrolizy soli słabego kwasu.

Jak już wspomniano, stężenie jonów wodorowych c_{H^+} w roztworze soli słabej zasady wynosi cx, więc po podstawieniu wartości x z równania (17) otrzymamy

$$c_{H^+} = \sqrt{\frac{k_w c}{k_b}}.$$

Zależność tę można przedstawić w postaci logarytmicznej

$$pH = \frac{1}{2} pk_w - \frac{1}{2} pk_b - \frac{1}{2} \lg c. \qquad (18)$$

Wynika stąd, że pH roztworu powinno być mniejsze od $\frac{1}{2} pk_w$, tj. mniejsze od 7,0, a zatem roztwory soli rozważanego rodzaju wykazują odczyn kwaśny. Na str. 398 wykazano, że w dowolnym roztworze wodnym

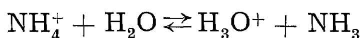
$$pH + pOH = pk_w,$$

a zatem w danym szczególnym przypadku

$$pOH = \frac{1}{2} pk_w + \frac{1}{2} pk_b + \frac{1}{2} \lg c, \qquad (19)$$

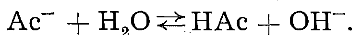
co jest analogiczne z równaniem (12a) z tą różnicą, że pH i pk_a zastąpiono odpowiednio wielkościami pOH i pk_b. Wynika stąd, że przy zmianie tytułu kolumny pk_a na pk_b liczby podane w tablicy **66** będą przedstawiały wartości pOH w roztworach soli słabej zasady.

S ó l s ł a b e g o k w a s u i s ł a b e j z a s a d y. Jeżeli sól powstała ze słabej zasady i słabego kwasu, to odpowiednie sprzężone kwas i zasada są dość mocne, a zatem reagują z rozpuszczalnikiem amfiprotonowym — wodą. Jeżeli w wodzie rozpuścimy taką sól, jak np. octan amonowy, to zdysocjuje ona prawie całkowicie na jony NH_4^+ i Ac^-, które jako kwas i zasada ulegają odpowiednio hydrolizie



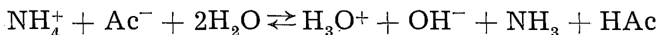
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + NH_3$$

i



$$Ac^- + H_2O \rightleftarrows HAc + OH^-.$$

Łącząc oba równania otrzymamy pełne równanie równowagi hydrolizy



$$NH_4^+ + Ac^- + 2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^- + NH_3 + HAc$$

lub oznaczając słabą zasadę w przypadku ogólnym przez B, a kwas przez HA,



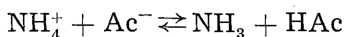
$$BH^+ + A^- + 2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^- + B + HA.$$

Ponieważ w każdym przypadku istnieje zwykła równowaga między cząsteczkami wody, jonami wodorowymi i wodorotlenowymi



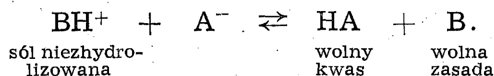
$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-,$$

więc można ją odjąć od równania równowagi hydrolizy; wynik wyrazi się równaniem



$$NH_4^+ + Ac^- \rightleftarrows NH_3 + HAc$$

lub w przypadku ogólnym



$$\underset{\text{sól niezhydrolizowana}}{BH^+} + A^- \rightleftarrows \underset{\text{wolny kwas}}{HA} + \underset{\text{wolna zasada}}{B}.$$

Zgodnie z prawem działania mas stała hydrolizy wynosi

$$K_h = \frac{a_{HA} \cdot a_B}{a_{BH^+} \cdot a_{A^-}} \tag{20}$$

albo po uwzględnieniu wzorów wyrażających K_a i K_b

$$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}. \tag{21}$$

Równanie stałej hydrolizy (20) można napisać również w sposób następujący:

$$K_h = \frac{c_{HA} \cdot c_B}{c_{BH^+} \cdot c_{A^-}} \cdot \frac{f_{HA} \cdot f_B}{f_{BH^+} \cdot f_{A^-}}. \tag{22}$$

Wyrażenie to zawiera iloczyn współczynników aktywności dwóch jednowartościowych jonów, a nie ich stosunek, jak w przypadkach poprzednich; dlatego założenie, że dla roztworów rozcieńczonych współczynnik zawierający iloraz współczynników aktywności jest równy jedności, jest mniej uzasadnione niż poprzednio. Mimo to można zastosować to przybliżenie i w tym przypadku, nie popełniając dużego błędu; otrzymamy wtedy

$$k_h = \frac{c_{HA} \cdot c_B}{c_{BH^+} \cdot c_{A^-}}. \tag{23}$$

Jeżeli początkowe, tj. stechiometryczne, stężenie soli wynosi c moli na litr, a x oznacza stopień hydrolizy, to można przyjąć, że c_{HA} i c_B są równe cx, a c_{BH^+} i c_{A^-} są równe stężeniu soli niezhydrolizowanej $c(1 - x)$, zakładając, że sól jest całkowicie zdysocjowana. Podstawienie tych wartości do równania (23) daje

$$k_h = \frac{x^2}{(1 - x)^2}, \tag{24}$$

skąd

$$x = \frac{\sqrt{k_h}}{1 + \sqrt{k_h}}. \tag{25}$$

Jeżeli $\sqrt{k_h}$ jest mały w porównaniu z jednością, to można go zaniedbać w mianowniku i równanie (25) przybierze postać następującą:

$$x \approx \sqrt{k_h} \tag{26}$$

lub, podstawiając wartość k_h z przybliżonej postaci równania (21),

$$x \approx \sqrt{\frac{k_w}{k_a k_b}}. \tag{27}$$

Z równań (25), (26) i (27) wynika, że stopień hydrolizy rozważanej soli słabej zasady i słabego kwasu nie zależy od stężenia roztworu; wniosek ten — jak to zostanie dalej wykazane — jest słuszny tylko w przybliżeniu.

Za pomocą wyrażenia dla funkcji dysocjacji kwasu k_a można obliczyć stężenie jonów wodorowych w roztworze soli zhydrolizowanej:

$$k_a = \frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}},$$

skąd

$$c_{H^+} = k_a \frac{c_{HA}}{c_{A^-}} = k_a \frac{cx}{c(1-x)} = k_a \frac{x}{1-x}.$$

Zgodnie z równaniem (24) ułamek $\frac{x}{1-x}$ jest równy $\sqrt{k_h}$, a więc

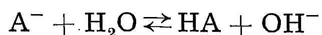
$$c_{H^+} = k_a \sqrt{k_h} = \sqrt{\frac{k_w \cdot k_a}{k_b}} \tag{28}$$

lub po zlogarytmowaniu

$$pH = \frac{1}{2} pk_w + \frac{1}{2} pk_a - \frac{1}{2} pk_b. \tag{29}$$

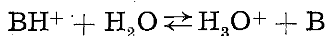
Jeżeli stałe dysocjacji słabej zasady i słabego kwasu są w przybliżeniu równe, tj. $pk_a = pk_b$, to $pH = \frac{1}{2} pk_w$. W tym przypadku mimo hydrolizy roztwór ma odczyn obojętny. Jeżeli k_a jest większe niż k_b, to roztwór soli ma odczyn kwaśny; jeżeli k_a jest mniejsze od k_b — roztwór ma odczyn alkaliczny. W pierwszym przybliżeniu można przyjąć, że *pH* roztworu soli słabego kwasu i słabej zasady nie zależy od stężenia.

Wniosek, że stopień hydrolizy i *pH* roztworu soli słabego kwasu i słabej zasady nie zależy od stężenia, jest całkowicie słuszny jedynie w tym przypadku, gdy c_{BH^+} jest równe c_{A^-}, a c_B jest równe c_{HA}, jak to poprzednio założono. Warunek ten jest spełniony tylko wtedy, gdy $k_a = k_b$. Jeżeli stałe dysocjacji HA i B są różne, to różne są również stałe dysocjacji sprzężonych zasady i kwasu, tj. odpowiednio A^- i BH^+. Dlatego każda z reakcji hydrolizy



$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-$$

i



$$BH^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + B$$

zachodzi w niejednakowym stopniu; w stanie równowagi stężenia A^- i BH^+ oraz HA i B są różne. Wobec tego założenia przyjęte poprzednio ($c_{BH^+} = c_{A^-}$ i $c_B = c_{HA}$) nie są słuszne i wnioski wyprowadzone na ich podstawie są niezupełnie poprawne. Zasadniczo zagadnienie to można rozwiązać pisząc zależność

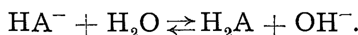
$$c = c_{A^-} + c_{OH^-} = c_{BH^+} + c_B,$$

gdzie całkowite stężenie soli c podzielono na część niezhydrolizowaną, tj. c_{A^-} lub c_{BH^+}, oraz zhydrolizowaną, tj. odpowiednio c_{OH^-} lub c_B. Następnie, zgodnie z warunkiem elektroobojętności

$$c_{H^+} + c_{BH^+} = c_{OH^-} + c_{A^-},$$

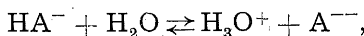
łącząc oba ostatnie równania z wyrażeniami na k_a, k_b i k_w, można wyrugować c_{A^-}, c_{OH^-}, c_B i c_{BH^+} i otrzymać równanie określające c_{H^+} w zależności od c, k_a, k_b i k_w. Niestety, otrzymane w ten sposób wyrażenie jest równaniem czwartego stopnia względem c_{H^+} i rozwiązać można je tylko metodą prób. Wykonano w ten sposób obliczenia dla octanu aniliny ($k_a = 1{,}75 \cdot 10^{-4}$, $k_b = 4{,}00 \cdot 10^{-10}$). Okazało się, że dla stężeń soli wyższych od 0,01n otrzymuje się praktycznie to samo stężenie jonów wodorowych, jak i metodą przybliżoną, opisaną poprzednio. W przypadku roztworów bardziej rozcieńczonych, wartości otrzymywane obiema metodami nieco się różnią, przy czym ze wzrostem rozcieńczenia różnica ta rośnie [1].

Hydroliza soli kwaśnych. Kwaśna sól mocnej zasady i słabego kwasu dwuzasadowego, np. NaHA, ulega hydrolizie w roztworze na skutek reakcji jonów HA^- i rozpuszczalnika, który odgrywa rolę zasady



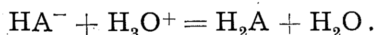
$$HA^- + H_2O \rightleftarrows H_2A + OH^-.$$

Jony HA^- mogą reagować również jako kwas



$$HA^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^{--},$$

a powstające przy tym jony H_3O^+ mogą reagować z HA^-, przy czym powstaje H_2A



$$HA^- + H_3O^+ = H_2A + H_2O.$$

Gdyby reakcja ta nie zachodziła, to $c_{A^{--}}$ byłoby równe c_{H^+}, ale ponieważ pewna ilość jonów wodorowych jest zużywana na powstawanie równoważnej ilości H_2A, więc

$$c_{A^{--}} = c_{H^+} + c_{H_2A}.$$

Jeżeli sól NaHA hydrolizuje tylko w nieznacznym stopniu, to c_{HA^-} będzie prawie równe c, tj. stężeniu stechiometrycznemu soli. Na podsta-

wie zależności wyrażających $c_{A^{--}}$ i c_{HA^-} oraz równań określających k_1 i k_2, dla funkcji pierwszego i drugiego stopnia dysocjacji kwasu H_2A, a mianowicie

$$k_1 = \frac{c_{H^+} \cdot c_{HA^-}}{c_{H_2A}} \quad \text{i} \quad k_2 = \frac{c_{H^+} \cdot c_{A^{--}}}{c_{HA^-}},$$

łatwo można obliczyć c_{H^+}

$$c_{H^+} = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot c}{k_1 + c}}. \tag{30}$$

Jeżeli wartość k_1 jest mała w porównaniu ze stężeniem soli c, tak że w mianowniku można ją pominąć, to równanie (30) przybiera prostą postać

$$c_{H^+} = \sqrt{k_1 \cdot k_2} \tag{31}$$

lub

$$pH = \frac{1}{2} pk_1 + \frac{1}{2} pk_2. \tag{32}$$

W tym przypadku pH roztworu nie zależy od stężenia soli kwaśnej. Jak należało oczekiwać, różnice między wynikami otrzymanymi z równań (30) i (31) rosną w miarę wzrostu rozcieńczenia; jeżeli jednak k_1 jest mniejsze od około $0{,}01c$, to różnicę tę można zaniedbać.

Przesunięcie równowagi hydrolizy. Gdy sól ulega hydrolizie, ustala się zawsze następująca równowaga:

sól niezhydrolizowana + woda $\rightleftarrows$ wolny kwas + wolna zasada.

Zmieniając stężenie produktów hydrolizy można przesunąć tę równowagę w dowolnym kierunku. Tak np. dodatek wolnego kwasu lub wolnej zasady powiększa stężenie soli niezhydrolizowanej, a więc cofa hydrolizę; wykorzystano to w jednej z metod badania równowagi hydrolizy (str. 450).

Jeżeli natomiast w jakikolwiek sposób będziemy usuwali z roztworu wolny kwas lub zasadę, to dla zachowania równowagi stopień hydrolizy powinien wzrastać. Jeżeli np. ogrzać roztwór cyjanku potasowego lub przepuszczać przezeń powietrze, cyjanowodór powstający na skutek hydrolizy może się ulatniać. Jednak im bardziej HCN jest usuwany, tym więcej będzie go powstawało na skutek ciągłej hydrolizy cyjanku potasowego. Podczas ogrzewania roztworu chlorku żelazowego z roztworu jest usuwany chlorowodór, co powoduje dalszy przebieg procesu hydrolizy; powstający uwodniony wodorotlenek żelazowy tworzy roztwór koloidalny, co nadaje roztworowi barwę ciemnobrunatną.

Metody oznaczania stałej hydrolizy. Metody oparte na oznaczaniu stężenia jonów wodorowych. Do oznaczania stopnia hydrolizy roztworów soli lub stałej hydrolizy soli proponowano szereg metod o różnej dokładności. Zasada jednej z nich polega na oznaczaniu stężenia jonów wodorowych w roztworze. W przypadku soli słabego kwasu c_{H^+} jest równe $\frac{k_w}{cx}$, gdzie c oznacza stechiometryczne stężenie soli; a więc zgodnie z równaniem (16)

$$k_h = \frac{k_w^2}{cc_{H^+}^2 - k_w \cdot c_{H^+}} \approx \frac{k_w^2}{cc_{H^+}^2}. \tag{33}$$

Jeżeli c_{H^+} jest znane, można obliczyć stałą hydrolizy. Z drugiej strony w przypadku soli słabej zasady c_{H^+} jest równe cx, a więc

$$k_h = \frac{c_{H^+}^2}{c - c_{H^+}} \approx \frac{c_{H^+}^2}{c}. \tag{34}$$

Jeżeli sól powstała ze słabego kwasu i słabej zasady, to do wyznaczenia k_h nie wystarczy znajomość stężenia jonów wodorowych, lecz trzeba znać jeszcze k_a i k_b.

Jak wykazano w rozdziale X, stężenie jonów wodorowych w roztworze soli zhydrolizowanej można oznaczyć albo na drodze pomiaru SEM, albo za pomocą wskaźników. Oczywiście, wartości otrzymane w ten sposób nie przedstawiają stężeń rzeczywistych; lecz ponieważ równania (33) i (34) mają charakter przybliżony, więc i wartości k_h we wszystkich przypadkach są przybliżone.

Metoda oparta na pomiarach przewodnictwa [2]. W roztworze zawierającym c gramorównoważników soli słabej zasady i mocnego kwasu na litr znajduje się $c(1 - x)$ gramorównoważników soli niezhydrolizowanej i po cx gramorównoważników wolnego kwasu i wolnej zasady. Jeżeli zasada jest bardzo słaba, to można uważać ją za zupełnie niezdysocjowaną, a zatem nie będzie ona wpływała na całkowite przewodnictwo roztworu soli. Przewodnictwo 1 gramorównoważnika soli bardzo słabej zasady składa się z przewodnictwa $1 - x$ gramorównoważników soli niezhydrolizowanej i x gramorównoważników wolnego kwasu, a więc

$$\Lambda = (1 - x)\Lambda_c + x\Lambda_{HA}. \tag{35}$$

W równaniu tym Λ oznacza pozorne przewodnictwo równoważnikowe roztworu, równe $\frac{1000\varkappa}{c}$, gdzie $\varkappa$ jest wartością przewodnictwa właściwego otrzymaną doświadczalnie, a c — stechiometrycznym stężeniem soli

w roztworze; Λ_c oznacza hipotetyczne przewodnictwo równoważnikowe soli niezhydrolizowanej, a Λ_{HA} — przewodnictwo równoważnikowe wolnego kwasu w roztworze soli. Z równania (35) wynika, że

$$x = \frac{\Lambda - \Lambda_c}{\Lambda_{HA} - \Lambda_c}, \qquad (36)$$

a więc w celu obliczenia x należy znać wielkości Λ, Λ_{HA} i Λ_c. Jak już wspomniano, Λ wyznacza się na drodze bezpośredniego pomiaru przewodnictwa właściwego roztworu soli zhydrolizowanej; Λ_{HA} zwykle przyjmuje się za równe przewodnictwu równoważnikowemu mocnego kwasu w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, ponieważ stężenie kwasu jest małe, jednak prawdopodobnie słuszniej byłoby przyjąć, że Λ_{HA} jest równe przewodnictwu równoważnikowemu roztworu o tej samej sile jonowej, jaka charakteryzuje dany roztwór soli. Metoda ta jednak jest tylko przybliżona i uwzględnianie tej subtelności jest raczej zbędne.

Oznaczenie Λ_c soli niezhydrolizowanej stanowi oddzielne zagadnienie. Jak już stwierdzono, dodatek nadmiaru wolnej zasady cofa hydrolizę soli i dlatego w omawianej metodzie do roztworu soli dodaje się wystarczającą ilość prawie nie przewodzącej wolnej zasady, aż hydroliza soli zmaleje prawie do zera. Tak np. do chlorowodorku aniliny dodaje się wolnej aniliny, dopóki przewodnictwo roztworu się nie ustali; w tych warunkach hydroliza zachodzi tylko w nieznacznym stopniu. Przewodnictwo takiego roztworu sprowadza się praktycznie do przewodnictwa soli niezhydrolizowanej, co pozwala na obliczenie Λ_c. Wartości z pracy Brediga podano w tablicy 67; odnoszą się one do szeregu roztworów chlorowodorku aniliny o stężeniu c gramorównoważników na litr. Dane te uzyskano na podstawie pomiaru przewodnictwa równoważnikowego.

Tablica 67

Hydroliza chlorowodorku aniliny w temperaturze 18°C z pomiarów przewodnictwa*

c	Λ	Λ_c'	Λ_c''	x	k_h
0,01563	106,2	96,0	95,9	0,036	$2,1 \cdot 10^{-5}$
0,00781	113,7	98,2	98,1	0,055	$2,5 \cdot 10^{-5}$
0,00391	122,0	100,3	100,1	0,077	$2,5 \cdot 10^{-5}$
0,00195	131,8	101,5	101,4	0,109	$2,6 \cdot 10^{-5}$
0,000977	144,0	103,3	103,3	0,147	$2,5 \cdot 10^{-5}$

* Dane Brediga nie są dokładne, ponieważ nie używał on poprawnego wzorca przewodnictwa, nie wpływa to jednak na wielkości x i k_h otrzymane na podstawie tych pomiarów.

Przez Λ'_c i Λ''_c oznaczono doświadczalne wartości przewodnictwa równoważnikowego w obecności odpowiednio $\frac{1}{64}$n i $\frac{1}{32}$n dodanej wolnej aniliny. Ponieważ wartości Λ'_c i Λ''_c mało się różnią od siebie, więc $\frac{1}{64}$n roztwór wolnej aniliny wystarcza, jak widać, do niemal zupełnego cofnięcia hydrolizy chlorowodorku aniliny. Wynika stąd, że Λ'_c albo Λ''_c można uważać za równe szukanej wielkości Λ_c. Przyjmując, że wartość Λ_{HA} kwasu solnego wynosi 380 w temperaturze 18°C, dla każdego stężenia soli obliczano stopień hydrolizy x; stąd wyznaczano wartości k_h podane w ostatniej kolumnie. Wartości k_h są, jak widać, w przybliżeniu stałe i równe $2{,}5 \cdot 10^{-5}$.

W przypadku soli słabego kwasu stosuje się metodę analogiczną, z tą jednak różnicą, że w celu cofnięcia hydrolizy dodaje się nadmiaru wolnego kwasu. Stopień hydrolizy wyraża się tu następującym równaniem:

$$x = \frac{\Lambda - \Lambda_c}{\Lambda_{MOH} - \Lambda_c}, \tag{37}$$

gdzie Λ_{MOH} oznacza przewodnictwo równoważnikowe mocnej zasady. Metodę pomiaru przewodnictwa stosuje się również do badania stopnia hydrolizy soli słabych kwasów i słabych zasad, jednak w tym przypadku obliczenia są nieco bardziej skomplikowane.

Wartości stałych hydrolizy wyznaczonych na podstawie pomiarów przewodnictwa nie można uważać za dokładne; metoda ta wymaga założenia, że dodawany wolny kwas lub wolna zasada mają nieznaczne przewodnictwo. Jest to dosyć słuszne, jeżeli kwas lub zasada są bardzo słabe, jak np. fenol lub pochodne aniliny. W przypadku dodawania jednak kwasów mocniejszych, jak np. octowy, lub mocniejszych zasad, powodowałoby to znaczny błąd; czasami można jednak wprowadzić poprawkę uwzględniającą przewodnictwo dodanego kwasu lub zasady.

M e t o d a p o d z i a ł u [3]. Inną przybliżoną metodę badania hydrolizy można stosować, gdy jedna z substancji, z których powstała sól (zwykle słaby kwas lub zasada), rozpuszcza się w cieczy nie mieszającej się z wodą, a sól i druga substancja nie rozpuszczają się w tej cieczy. Weźmy np. sól słabej zasady: chlorowodorek aniliny. Wolna zasada rozpuszcza się w benzenie i ma w tym roztworze normalny ciężar cząsteczkowy, natomiast sól i wolny kwas chlorowodorowy w benzenie się nie rozpuszczają. Określoną objętość (v_1) roztworu wodnego soli o znanym stężeniu (c) wytrząsa się z daną objętością benzenu (v_2) i oznacza analitycznie ilość aniliny w benzenie. Jeżeli m jest wyznaczonym w ten sposób stężeniem aniliny w benzenie w gramorównoważnikach na litr, to

stężenie wolnej aniliny w roztworze wodnym (c_B) powinno być $\frac{m}{D}$, gdzie D oznacza „współczynnik podziału" aniliny między benzen i wodę. Wielkość D trzeba znaleźć z kolejnych pomiarów podziału samej czystej aniliny między benzen i wodę, gdy nie ma soli. Ilości wolnej aniliny w warstwie benzenowej i wodnej są równe odpowiednio mv_2 i $\frac{mv_1}{D}$; jeżeli więc przyjąć, że wolny kwas nie rozpuszcza się zupełnie w benzenie, to jego ilość w roztworze wodnym powinna być równa sumie $mv_2 + \frac{mv_1}{D}$. Ponieważ ta ilość kwasu znajduje się w objętości v_1, więc stężenie wolnego kwasu w roztworze wodnym c_{H^+} wynosi $\frac{mv_2}{v_1} + \frac{m}{D}$. Stężenie soli niezhydrolizowanej (c_{BH^+}) jest równe różnicy stężenia stechiometrycznego (c) i stężenia wolnego kwasu, ponieważ ta ostatnia wielkość jest równa stężeniu soli zhydrolizowanej; zatem $c_{BH^+} = c - \frac{mv_2}{v_1} - \frac{m}{D}$. Otrzymane wyniki można zestawić w następujący sposób:

$$c_{H^+} = \frac{mv_2}{v} + \frac{m}{D},$$

$$c_B = \frac{m}{D}$$

i

$$c_{BH^+} = c - \frac{mv_2}{v_1} - \frac{m}{D}.$$

Z równania (15) wynika, że

$$k_h = \frac{\left(\frac{mv_2}{v_1} + \frac{m}{D}\right)\frac{m}{D}}{c - \frac{mv_2}{v_1} - \frac{m}{D}}. \tag{38}$$

Jeżeli D jest znane z innych doświadczeń, to po wyznaczeniu m będziemy mieli wszystkie wielkości konieczne do obliczenia k_h z równania (38). Dane zawarte w tablicy 68 pochodzą z pracy Farmera i Wartha (1904). Ilustrują one zastosowanie tej metody do oznaczania hydrolizy chlorowodorku aniliny; jako rozpuszczalnik służył benzen, którego $D = 10{,}1$. Objętości v_1 i v_2 wynosiły odpowiednio 1000 ml i 59 ml. Jak wynika z tablicy, wartości k_h wykazują zadowalającą zgodność z danymi otrzymanymi metodą pomiaru przewodnictwa (patrz tabl. 67).

Tablica 68

Stała hydrolizy chlorowodorku aniliny oznaczona metodą podziału

c	m	$c_B = \frac{m}{D}$	c_{H^+}	c_{BH^+}	k_h
0,0997	0,0124	0,00123	$19{,}6 \cdot 10^{-4}$	0,0978	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$
0,0314	0,00628	0,000622	$9{,}9 \cdot 10^{-4}$	0,0304	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$

Metodę podziału można stosować również do badania hydrolizy soli słabego kwasu, jeżeli można znaleźć odpowiedni rozpuszczalnik dla kwasu. Stałą hydrolizy oblicza się z równania analogicznego do równania (38), tylko że w tym przypadku m oznacza stężenie wolnego kwasu w rozpuszczalniku niewodnym. Metodę tą stosuje się do badania soli słabych kwasów i słabych zasad, jeżeli można znaleźć ciecz rozpuszczającą albo sam słaby kwas, albo samą słabą zasadę, lecz nie obie substancje jednocześnie.

Metoda badania hydrolizy na podstawie pomiarów prężności pary [4]. Jeżeli wolny słaby kwas lub zasada są wystarczająco lotne, można oznaczyć ich stężenie lub, poprawniej, ich aktywność, na podstawie pomiarów prężności pary. Praktycznie nie mierzy się rzeczywistej prężności pary, lecz porównuje się lotność substancji w roztworze jej zhydrolizowanej soli z lotnością szeregu roztworów o znanych stężeniach. Tak np. w roztworze cyjanku metalu alkalicznego wolny kwas cyjanowodorowy, powstający na skutek hydrolizy, ma znaczną lotność. Prąd powietrza przepuszcza się ze znaną szybkością przez roztwór soli i z taką samą szybkością przez roztwór cyjanowodoru. Ulatniający się z powietrzem wolny cyjanowodór absorbuje się w odpowiedniej substancji, a ilości kwasu pochłoniętego w obu przypadkach porównuje się ze sobą. Stężenie roztworu cyjanowodoru zmienia się tak długo, dopóki nie będzie parował z danego roztworu z taką szybkością, jak z roztworu soli. Można przyjąć, że stężenie lub, dokładniej, aktywności wolnego kwasu są w obu roztworach jednakowe. Stężenie wolnego kwasu c_{HA} w roztworze zhydrolizowanej soli słabego kwasu można przyjąć za równe cx (por. str. 441) i stąd można obliczyć x i k_h.

Metoda wyznaczania stałych hydrolizy na podstawie stałych dysocjacji. Wszystkie opisane wyżej metody pozwalają na otrzymanie jedynie wartości przybliżonych tzw. „stałej" hydrolizy soli; najdokładniejsza metoda oznaczenia rzeczywistej stałej hydrolizy polega na wykorzystaniu termodynamicznej stałej dysocjacji słabego kwasu albo słabej zasady, lub obu tych substancji oraz iloczynu jonowego wody. Stosuje się w tym celu równania (3), (4) i (21). Wyniki

otrzymane tą metodą stosują się ściśle tylko do roztworów o nieskończenie wielkim rozcieńczeniu, jednak można uwzględnić poprawkę na wpływ siły jonowej ośrodka, stosując równania Debye'a—Hückela. Opisane wyżej metody są interesujące, ponieważ dają dowód doświadczalny istnienia hydrolizy, jednak nie stosuje się ich zwykle we współczesnych badaniach, z wyjątkiem przypadków, gdy z jakiegokolwiek względu nie można oznaczyć stałej dysocjacji słabego kwasu lub słabej zasady.

Należy zauważyć, że wyniki niektórych dawniejszych pomiarów k_h oraz znane wartości stałej dysocjacji kwasu lub zasady były stosowane do wyznaczenia k_w wody. Tak np. za pomocą pomiaru przewodnictwa (patrz tabl. 67) stwierdzono, że k_w chlorowodorku aniliny wynosi około $2{,}5 \cdot 10^{-5}$, a k_b dla aniliny $4{,}0 \cdot 10^{-10}$; wynika stąd, że k_w równe iloczynowi $k_b k_h$ jest w przybliżeniu równe $1{,}0 \cdot 10^{-14}$, co odpowiada danym przytoczonym w rozdziale IX.

Krzywe zobojętniania. Zmiana *pH* roztworu podczas zobojętniania kwasu lub zasady, zwłaszcza w pobliżu punktu równoważnikowego (tj. wtedy, gdy ilości kwasu i zasady są równoważne), ma duże znaczenie praktyczne w związku z analizą chemiczną oraz innymi zagadnieniami. Można oczywiście oznaczać *pH* doświadczalnie w różnych momentach procesu zobojętniania, lecz możliwe jest również zbadanie teoretyczne tego zagadnienia, a wyniki otrzymane w ten sposób są bardzo interesujące. W tym celu wygodnie jest rozpatrywać zachowanie się różnych typów kwasów, tj. mocnych i słabych, podczas zobojętniania ich zasadami różnej mocy. Na razie ograniczymy się do rozpatrzenia zobojętniania zwykłych kwasów i zasad, w wąskim znaczeniu tych słów, w roztworze wodnym; wykażemy jednak również, w jaki sposób wyniki te mogą być uogólnione na wszystkie rodzaje kwasów i zasad w ośrodkach wodnych i niewodnych.

M o c n y k w a s i m o c n a z a s a d a. Zmiany stężenia jonów wodorowych zachodzące podczas dodawania mocnej zasady do roztworu mocnego kwasu można obliczyć stosunkowo łatwo, jeżeli przyjmie się, że kwas jest zdysocjowany całkowicie. W dowolnej chwili zobojętniania stężenie jonów wodorowych c_{H^+} jest równe stężeniu nie zobojętnionego mocnego kwasu. Jeżeli a oznacza początkowe stężenie kwasu w gramorównoważnikach na litr, a b — ilość dodawanej zasady w gramorównoważnikach na litr w dowolnej chwili*, to stężenie nie zobojętnionego kwasu wynosi $a-b$ gramorównoważników na litr i równe jest stężeniu jonów wodorowych. W tablicy 69 podano wyniki otrzymane w ten spo-

* Dokładniej b oznacza stężenie w gramorównoważnikach na litr zasady, która znajdowałaby się w danej objętości roztworu, gdyby nie zachodziło zobojętnianie (przyp. red. wydania rosyjskiego).

sób podczas miareczkowania 100 ml 0,1n roztworu kwasu solnego ($a=0,1$) 0,1n roztworem wodorotlenku sodowego. W celu uproszczenia obliczeń przyjęto, że objętość układu nie ulega zmianie i wynosi 100 ml. Uproszczenie to wprowadza pewien nieznaczny błąd, lecz nie wpływa na otrzymywane wyniki. Wartości *pH* podane w ostatniej kolumnie otrzymano na podstawie przybliżonej definicji *pH* jako $-\lg c_{H^+}$.

Tablica 69

Zobojętnianie 100 ml 0,1n roztworu kwasu solnego 0,1n roztworem wodorotlenku sodowego

Ilość dodanego NaOH, ml	b	c_{H^+}	*pH*
0,0	0,00	10^{-1}	1,0
50,0	0,05	$5\cdot10^{-2}$	1,3
90,0	0,09	10^{-2}	2,0
99,0	0,099	10^{-3}	3,0
99,9	0,0999	10^{-4}	4,0
100,0	0,1000	10^{-7}	7,0
100,1	0,1001	10^{-10}	10,0

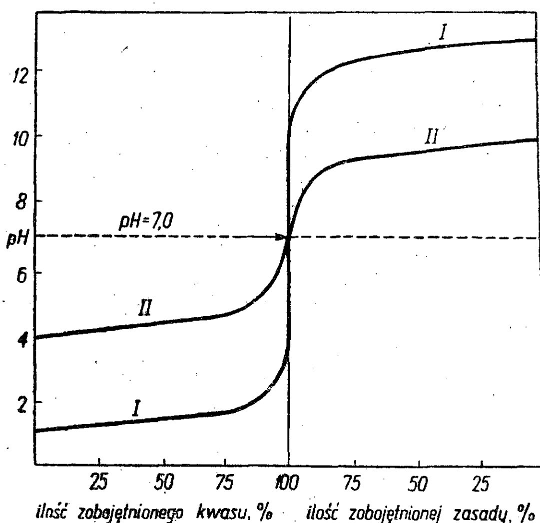
Jeżeli roztwór zawiera równoważne ilości kwasu i zasady, to opisana wyżej metoda obliczania zawodzi, ponieważ wtedy $a-b$ jest równe zeru; w tych warunkach jednak badany układ jest identyczny z układem, składającym się z roztworu soli obojętnej — chlorku sodowego, a więc c_{H^+} jest równe 10^{-7} gramojonów na litr, a *pH* w zwykłej temperaturze jest równe 7,0. Jeżeli po osiągnięciu punktu równoważnikowego w dalszym ciągu dodaje się zasadę, to roztwór będzie zawierał wolną zasadę; można wtedy obliczyć *pH* układu zakładając, że c_{OH^-} jest równe stężeniu nadmiaru zasady i że iloczyn jonowy $c_{H^+}\,c_{OH^-}$ wynosi 10^{-14}. Tak np. zgodnie z wartościami podanymi w tablicy 69 po dodaniu 100,1 ml 0,1n roztworu wodorotlenku sodowego w roztworze znajduje się nadmiar 0,1 ml 0,1n zasady, tj. 10^{-5} gramorównoważników w 100 ml roztworu. Przy tym stężenie wolnej zasady, a więc jonów wodorotlenowych, jest równe 10^{-4} gramorównoważników na litr. Jeżeli $c_{OH^-} = 10^{-4}$, to c_{H^+} powinno wynosić 10^{-10} i stąd *pH* roztworu wynosi 10,0.

Podczas miareczkowania w kierunku przeciwnym, tj. przy dodawaniu mocnego kwasu do roztworu mocnej zasady, można obliczyć zmianę *pH*, podobnie jak poprzednio. Stężenie jonów wodorotlenowych przyjmuje się w tym przypadku za równe stężeniu wolnej zasady, tj. $b-a$, a stężenie jonów wodorowych oblicza się z iloczynu jonowego wody. W tablicy 70 podano wyniki otrzymane podczas zobojętniania 100 ml 0,1n wodorotlenku sodowego 0,1n roztworem kwasu solnego, gdy założono, że objętość roztworu nie ulega zmianie.

Tablica 70
Zobojętnianie 100 ml 0,1n roztworu wodorotlenku sodowego 0,1n roztworem kwasu solnego

Ilość dodanego HCl, ml	*a*	c_{OH^-}	*pH*
0,0	0,00	10^{-1}	13,0
50,0	0,05	$5 \cdot 10^{-2}$	12,7
90,0	0,090	10^{-2}	12,0
99,0	0,099	10^{-3}	11,0
99,9	0,0999	10^{-4}	10,0
100,0	0,1000	10^{-7}	7,0
100,1	0,1001	10^{-10}	4,0

Na rysunku 99 (krzywa *I*) przedstawiono wartości podane w tablicach 69 i 70. Krzywa *I* wykazuje zmianę *pH* podczas zobojętniania 0,1n roztworów mocnego kwasu i mocnej zasady. Oba odcinki tej krzywej można rozpatrywać jako dwie części jednej krzywej ciągłej, przedstawiającej zmianę *pH* podczas miareczkowania roztworu mocnego kwasu mocną zasadą, prowadzonego aż do momentu pojawienia się w układzie dużego nadmiaru zasady. Należy zwrócić uwagę na fakt, że w pobliżu punktu równoważnikowego zaznaczonego strzałką następuje gwałtowna zmiana *pH* i to prawie od 4 do 10; zjawisko to zostanie dokładniej przedyskutowane dalej.



99. Zobojętnianie mocnego kwasu mocną zasadą.

Analogiczne obliczenia można wykonać — i wykreślić odpowiednie krzywe zmiany *pH* — w przypadku zobojętniania roztworów mocnego kwasu i mocnej zasady o innych stężeniach. Krzywa *II* wyraża np. wynik miareczkowania roztworów 10^{-4}n. W punkcie równoważnikowym *pH* nie zależy oczywiście od stężenia, ponieważ *pH* soli obojętnej jest zawsze równe 7. Jak widać, zmiana *pH* w tym punkcie krzywej *II* jest znacznie mniej ostra niż w przypadku krzywych, odpowiadających roztworom bardziej stężonym.

S ł a b y k w a s i m o c n a z a s a d a. Oznaczenie *pH* podczas zobojętniania słabego kwasu jest nie tak proste, jak podczas zobojętniania mocnego kwasu, lecz niemniej jednak i w tym przypadku można wykonać obliczenia za pomocą równań podanych w rozdziale IX. Na str. 380 wykazano, że jeżeli słaby kwas o stężeniu początkowym a gramorównoważników na litr jest częściowo zobojętniony dzięki dodaniu b gramorównoważników na litr zasady, to aktywność jonów wodorowych wyraża się równaniem

$$a_{H^+} = K_a \frac{a - B}{B} \cdot \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}}, \tag{39}$$

które można przedstawić w postaci logarytmicznej

$$pH = pK_a + \lg \frac{B}{a - B} + \lg \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \tag{40}$$

lub korzystając z równania Debye'a—Hückela

$$pH = pK_a + \lg \frac{B}{a - B} - A\sqrt{\mu} + C\mu. \tag{41}$$

W tym przypadku B definiuje się jako

$$B \equiv b + c_{H^+} - c_{OH^-}, \tag{42}$$

przy czym zamiast molarności podstawia się stężenia molowe. Wyrażenie to zawiera c_{H^+} i c_{OH^-}, przy czym c_{OH^-} jest równe $\frac{k_w}{c_{H^+}}$; dlatego równanie (39) i wszystkie równania zeń wyprowadzone są równaniami trzeciego stopnia względem c_{H^+} i dokładne ich rozwiązanie jest trudne. Zadanie to można uprościć rozważając kilka przypadków szczególnych.

Jeżeli *pH* roztworu leży w zakresie od 4 do 10, tj. c_{H^+} roztworu ma wartość od 10^{-4} do 10^{-10}, to wartość $c_{H^+} - c_{OH^-}$ w równaniu (42) jest tak mała, że można ją zaniedbać; w tych warunkach $B = b$ i równanie (41) przybiera postać

$$pH = pK_a + \lg \frac{b}{a - b} - A\sqrt{\mu} + C\mu. \tag{43}$$

Układ z częściowo zobojętnionym kwasem jest równoważny mieszaninie wolnego kwasu o stężeniu $a - b$ i jego soli o stężeniu b. Równanie (43) można zatem napisać w sposób następujący:

$$pH = pK_a + \lg \frac{\text{stężenie soli}}{\text{stężenie kwasu}} - A\sqrt{\mu} + C\mu. \tag{44}$$

Równanie to jest analogiczne (bez poprawki uwzględniającej aktywność) do równania wyprowadzonego w 1908 r. przez Hendersona i znane jest pod nazwą *równania Hendersona*. Równanie to daje dość dobre (pomijając wyrazy zawierające współczynniki aktywności) wartości *pH* podczas zobojętniania słabej zasady mocnym kwasem w obszarze wartości *pH* od 4 do 10, lecz zawodzi na początku i na końcu procesu zobojętniania, ponieważ w tych warunkach przybliżenie, polegające na przyjęciu, że B jest równe b, nie jest słuszne.

W tych warunkach krańcowych stosuje się ogólne równania (39), (40) i (41), przy czym dla uproszczenia obliczeń można korzystać z odpowiednich przybliżeń. Na samym początku miareczkowania, gdy w roztworze znajduje się tylko słaby kwas, b jest równe zeru i ponieważ roztwór jest dostatecznie kwaśny, można pominąć c_{OH^-}; B jest wtedy równe c_{H^+} i równanie (39) przybiera postać

$$a_{H^+} = K_a \frac{a - c_{H^+}}{c_{H^+}} \cdot \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}};$$

Jeżeli roztwór ma dostatecznie małą siłę jonową i współczynniki aktywności można uważać za równe jedności, co jest w przybliżeniu słuszne dla roztworów słabych kwasów, równanie to można napisać w postaci

$$c_{H^+} = k_a \frac{a - c_{H^+}}{c_{H^+}},$$

skąd

$$c_{H^+} = -\frac{1}{2} k_a + \sqrt{\frac{1}{4} k_a^2 + a k_a} \cdot \tag{45}$$

W przypadku bardzo słabego kwasu c_{H^+} i k_a są małe i równanie to sprowadza się do wyrażenia

$$c_{H^+} = \sqrt{a k_a}\,.$$

W punkcie równoważnikowym a i b są równe i można zaniedbać c_{H^+} w porównaniu z c_{OH^-}, ponieważ roztwór ma odczyn alkaliczny na skutek hydrolizy soli słabego kwasu i mocnej zasady. Z równania (42) wynika, że B jest wtedy równoważne $a - c_{OH^-}$ i, pomijając współczynniki aktywności, otrzymamy z równania (39) następującą zależność:

$$c_{H^+} = k_a \frac{c_{OH^-}}{a - c_{OH^-}}\,.$$

Ponieważ c_{OH^-} jest równe $\frac{k_w}{c_{H^+}}$, równanie to jest drugiego stopnia

względem c_{H^+} i można je łatwo rozwiązać

$$c_{H^+} = \frac{k_w}{2a} + \sqrt{\frac{k_w^2}{4a^2} + \frac{k_a \cdot k_w}{a}}. \tag{46}$$

Ułamek $\frac{k_w}{2a}$ jest zwykle bardzo mały i można go pominąć; równanie (46) przybierze wtedy postać

$$c_{H^+} = \sqrt{\frac{k_w \cdot k_a}{a}} \tag{47}$$

lub

$$pH = \frac{1}{2} pk_w + \frac{1}{2} pk_a + \frac{1}{2} \lg a, \tag{47a}$$

przy czym wyrażenie to jest identyczne, jak to być powinno, z przybliżonym równaniem (12a) wyrażającym stężenie jonów wodorowych w roztworze soli słabego kwasu i mocnej zasady; rozważany układ kwas-zasada odpowiada, oczywiście, w punkcie równoważnikowym takiemu roztworowi.

Można więc obliczyć całą krzywą zmiany *pH* podczas zobojętniania słabego kwasu mocną zasadą; równania (45) i (47) stosuje się odpowiednio dla początku i końca krzywej, a równanie (43) — bez poprawek uwzględniających aktywność — dla obszaru pośredniego. W tablicy 71 podano otrzymane w ten sposób wartości *pH* podczas procesu miareczkowania 100 ml 0,1n roztworu kwasu octowego (którego k_a przyjęto za równe $1{,}75 \cdot 10^{-5}$) 0,1n wodorotlenkiem sodowym.

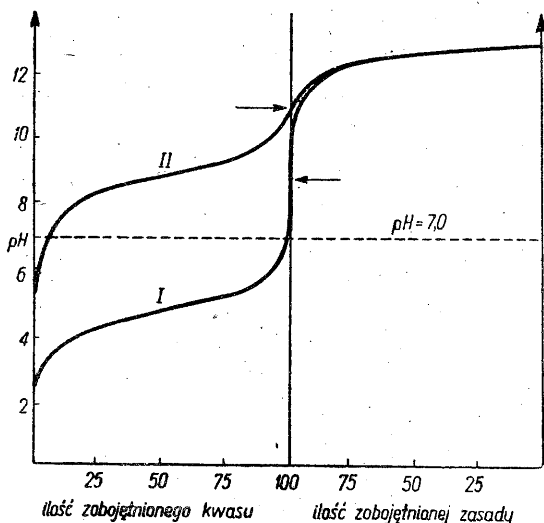
Tablica 71

Zobojętnianie 100 ml 0,1n roztworu kwasu octowego 0,1n NaOH

Ilość dodanego NaOH, ml	b	$a—b$	c_{H^+}	pH
0,0	0,0	0,10	$1{,}32 \cdot 10^{-2}$	2,88
10,0	0,01	0,09	$1{,}60 \cdot 10^{-4}$	3,80
20,0	0,02	0,08	$6{,}93 \cdot 10^{-5}$	4,16
40,0	0,04	0,06	$2{,}63 \cdot 10^{-5}$	4,58
50,0	0,05	0,05	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$	4,76
70,0	0,07	0,03	$7{,}42 \cdot 10^{-6}$	5,13
90,0	0,09	0,01	$1{,}95 \cdot 10^{-6}$	5,71
99,0	0,099	0,001	$1{,}75 \cdot 10^{-7}$	6,76
99,9	0,0999	0,0001	$1{,}75 \cdot 10^{-8}$	7,76
100,0	0,10	—	$1{,}32 \cdot 10^{-9}$	8,88

Jeżeli miareczkowanie prowadzi się w kierunku przeciwnym, tj. mocna zasada jest miareczkowana słabym kwasem, to zmiana *pH* jest początkowo taka sama, jak podczas miareczkowania mocnym kwasem. Powstająca sól słabego kwasu i mocnej zasady ulega oczywiście hydrolizie, lecz dopóki jest nadmiar mocnej zasady, hydrolizę można pominąć (str. 450). Stężenie jonu wodorotlenowego jest tu równe stężeniu stechiometrycznemu wolnej zasady, tj. $c_{OH^-} = b - a$, gdzie b i a oznaczają stężenia zasady i kwasu, wchodzących w skład roztworu, gdyby sól nie była zhydrolizowana. Jednakże w pobliżu punktu równoważnikowego stężenie zasady silnie maleje i hydroliza soli jest znaczna. W warunkach tych o kształcie krzywej *pH* decyduje to, że stężenie jonów wodorowych w punkcie równoważnikowym określone jest równaniem (47).

Całą krzywą odpowiadającą procesowi zobojętniania 0,1n roztworu kwasu octowego 0,1n roztworem wodorotlenku sodowego i krzywą przedstawiającą odwrotne miareczkowanie wykreślono na rysunku 100,I; pierwsza część krzywej jest prawie identyczna z krzywą zobojętniania mocnej zasady mocnym kwasem (rys. 99,I). W rozpatrywanym przypadku zachodzi również gwałtowny skok *pH* w punkcie równoważnikowym, lecz nie jest on tak ostry, jak w przypadku mocnego kwasu o tym samym stężeniu. Sam punkt równoważnikowy, oznaczony strzałką, odpowiada w tym przypadku $pH = 8{,}88$, ponieważ na skutek hydrolizy roztwór octanu sodowego ma odczyn alkaliczny. Podczas miareczkowania mocną zasadą roztworu bardziej rozcieńczonego, np. 0,01n, położenie krzywej w zasadzie nie ulega zmianie, jak to wynika z analizy równania Hendersona (44); wartość *pH* zależy od stosunku stężeń soli i wolnego kwasu, a stosunek ten jest stały w danej chwili procesu zobojętniania i nie zależy od aktualnego stężenia.



100. Zobojętnianie słabego (I) i bardzo słabego (II) kwasu mocną zasadą.

Jeżeli zobojętnienie nastąpiło w 50%, co odpowiada części środkowej krzywej, to stosunek stężeń soli i kwasu jest zawsze równy jedności; *pH* jest wtedy równe pk_a danego kwasu (por. str. 382) i nie ulega wyraźnej

zmianie wskutek zwiększania stężenia roztworu. Na początku i na końcu zobojętniania, gdy równanie Hendersona się nie stosuje, wartości *pH* wynikające z równań (45) i (47) zależą od stężenia; dla 0,01n roztworu kwasu octowego *pH* na początku i na końcu zobojętniania wynosi odpowiednio 3,38 i 8,38, a dla 0,1n roztworu 2,88 i 8,88.

Kwas o średniej mocy i mocna zasada. Jeżeli kwas ma moc średnią, to podczas znacznej części początkowych etapów zobojętniania *pH* możne być niższe od 4. W tym przypadku nie można pomijać różnicy $c_{H^+} - c_{OH^-}$, która występuje w wyrażeniu na B; pominąć można jedynie c_{OH^-}, tak że B jest wtedy równe $b + c_{H^+}$. W tych warunkach, zaniedbując współczynniki aktywności, otrzymujemy z równania (39) następujące wyrażenie:

$$c_{H^+} = k_a \frac{a - b - c_{H^+}}{b + c_{H^+}}. \tag{48}$$

Równanie to jest równaniem kwadratowym względem c_{H^+} i daje się łatwo rozwiązać. Wartości *pH* dla początkowego i końcowego obszaru miareczkowania otrzymuje się jak poprzednio z równań (45) i (47). W przypadku zobojętniania kwasu o średniej mocy krzywa *pH* leży między krzywymi dla kwasu mocnego (rys. 99) i kwasu słabego (rys. 100).

Bardzo słaby kwas i mocna zasada. W przypadku kwasów bardzo słabych, których stała dysocjacji jest mniejsza od 10^{-7}, lub bardzo rozcieńczonych (stężenie mniejsze od 0,001n) roztworów kwasów słabych, *pH* roztworu jest wyższe od 10 przed osiągnięciem punktu równoważnikowego. Należy włączyć c_{OH^-} do wielkości B, a wartość c_{H^+} można pominąć; równanie (39) przybiera wtedy postać

$$c_{H^+} = k_a \frac{a - b + c_{OH^-}}{b - c_{OH^-}} = k_a \frac{a - b + \dfrac{k_w}{c_{H^+}}}{b - \dfrac{k_w}{c_{H^+}}}. \tag{49}$$

Równanie to jest drugiego stopnia względem c_{H^+}; rozwiązując je można obliczyć c_{H^+}. Na rysunku 100,II pokazano przebieg zobojętniania mocną zasadą 0,1n roztworu kwasu o stałej $k_a = 10^{-9}$; zaznaczony strzałką punkt równoważnikowy odpowiada $pH = 11{,}0$. Jak widać, przegięcie krzywej jest w tym punkcie nieznaczne, a w bardziej rozcieńczonych roztworach kwasu jest jeszcze mniej wyraźne. Obliczono, że jeżeli ak_a jest mniejsze od około $27k_w$, to osiągnięciu punktu równoważnikowego nie towarzyszy znaczna zmiana nachylenia krzywej.

Słaba zasada i mocny kwas. Równania opisujące zobojętnianie słabych zasad są podobne do równań dotyczących słabych kwa-

sów. Różnica między nimi polega jedynie na tym, że wyrazy zawierające H^+ i OH^- zamieniają swe miejsca, a i b zastępują się wzajemnie, a zamiast k_a występuje k_b. Właściwa postać równania (39), które jest podstawowe dla procesów zobojętniania, jest następująca:

$$a_{OH^-} = K_b \frac{b - B}{B} \cdot \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}}, \qquad (50)$$

gdzie B definiuje się jako

$$B \equiv a + c_{OH^-} - c_{H^+}.$$

Jeżeli pominiemy poprawkę uwzględniającą aktywność, to równanie Hendersona przybiera następującą postać:

$$pOH = pk_b + \lg \frac{a}{b - a}$$

lub

$$pOH = pk_b + \lg \frac{\text{stężenie soli}}{\text{stężenie zasady}},$$

skąd

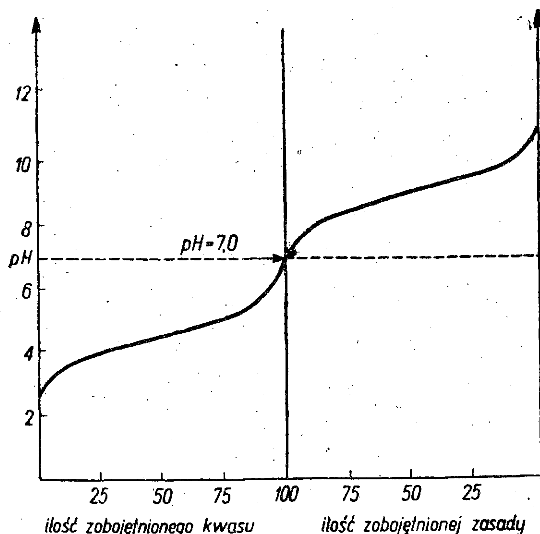
$$pH = pk_w - pOH = pk_w - pk_b - \lg \frac{\text{stężenie soli}}{\text{stężenie zasady}}. \qquad (51)$$

Równanie to stosuje się do tego samego zakresu wartości pH, co równanie poprzednie, tj. od 4 do 10; poza tym obszarem można pominąć c_{OH^-} w roztworach bardziej kwaśnych i c_{H^+} w roztworach bardziej alkalicznych. Dla obszarów krańcowych zobojętniania, tj. odpowiednio dla samego kwasu i samej zasady, wartości pH można otrzymać albo z równania (50) po odpowiednich uproszczeniach, albo na podstawie badania dysocjacji. zasady i soli zhydrolizowanej (por. str. 459).

Nieco dokładniejsze rozpatrzenie procesów zobojętniania wykazuje, że krzywe pH, odpowiadające zobojętnianiu słabych zasad, są zupełnie analogiczne do krzywych zobojętniania słabych kwasów, z tą tylko różnicą, że zaczynają się one w prawym górnym rogu wykresu, a środkiem symetrii jest punkt o $pH = 7$. Podobnie jak i w przypadku zobojętniania słabego kwasu, tak i tu, im słabsza jest zasada i im mniejsze stężenie roztworu, tym mniejsza zmiana pH następuje w punkcie równoważnikowym.

S ł a b y k w a s i s ł a b a z a s a d a. Dokładne badanie zobojętniania słabego kwasu słabą zasadą jest dość skomplikowane; jest ono analogiczne do badania hydrolizy soli słabego kwasu i słabej zasady, o którym wspomniano krótko na str. 448. Wynikiem jest równanie czwartego stopnia względem c_{H^+}, trudne do rozwiązania. Korzystając jednak z rów-

nań przybliżonych można otrzymać krzywą *pH* wystarczająco dokładną do wielu celów. Wartości *pH* czystego słabego kwasu otrzymuje się na podstawie równania (45). Aż do osiągnięcia 90 procent zobojętnienia wartości te oblicza się z tych samych równań, które stosowano podczas miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą; wpływ hydrolizy można pominąć, dopóki ilość wolnego kwasu nie jest mniejsza niż 10%. Wartość *pH* w punkcie równoważnikowym wyznacza się z równania (29), otrzymanego na podstawie badania hydrolizy soli słabego kwasu i słabej zasady. Przeprowadzenie całego obliczenia dla obszaru zobojętnienia od 90 do 100% jest nieco bardziej skomplikowane, jednak połączenie poszczególnych dostępnych punktów pozwala na wykreślenie ogólnej postaci krzywej. Zmianę *pH* podczas zobojętniania słabej zasady słabym kwasem można wyznaczyć w sposób analogiczny. Aż do 90% zobojętnienia krzywe są zasadniczo takie same, jak krzywe zobojętniania mocnym kwasem. Na rysunku 101 podano całą krzywą zmiany *pH* podczas zobojętniania 0,1n roztworu kwasu octowego 0,1n roztworem amoniaku, przy czym wartości k_a i k_b przyjęto za równe $1{,}75 \cdot 10^{-5}$. Jak widać, podczas całego procesu zobojętniania zmiany *pH* zachodzą stopniowo i punkt równoważnikowy nie występuje wyraźnie.

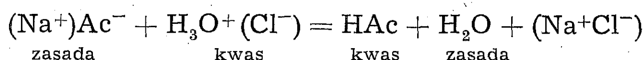


101. Zobojętnianie kwasu octowego amoniakiem.

Reakcje podwójnej wymiany. W reakcji podwójnej wymiany mocny kwas lub mocna zasada wypiera słaby kwas lub odpowiednio słabą zasadę z ich soli. Rozpatrzymy wypieranie kwasu octowego z octanu sodowego kwasem solnym. Ponieważ proces ten jest odwrotny do procesu zobojętniania kwasu octowego wodorotlenkiem sodowym, zmiana *pH* podczas reakcji podstawiania jest praktycznie taka sama, jak i podczas zobojętniania, z tą różnicą, że zachodzi ona w kierunku przeciwnym. Krzywa *pH* w tym konkretnym przypadku została podana na rysunku 100,I, począwszy od punktu środkowego, odpowiadającego octanowi sodowemu i kończąc na lewej gałęzi krzywej, której zakończenie odpowiada równoważnej ilości wolnego kwasu octowego. Po osiągnięciu punktu równo-

ważnikowego nie następuje oczywiście gwałtowna zmiana *pH*. Zmiana *pH* podczas miareczkowania kwasem solnym soli bardzo słabego kwasu, tzn. kwasu o $k_a = 10^{-9}$, odpowiada krzywej II na rysunku 100, również od środka ku lewej części krzywej; w tym przypadku następuje jednak dość znaczne przegięcie w punkcie równoważnikowym, tj. na końcu lewego odcinka krzywej.

Podane wyżej rozważania zgadzają się znakomicie z poglądem na istotę kwasów i zasad wyłożonym w rozdziale IX oraz z najogólniejszą interpretacją procesów zobojętniania, o której wspomniano na początku niniejszego rozdziału. Reakcja między octanem sodowym i kwasem solnym



$$\underset{\text{zasada}}{(Na^+)Ac^-} + \underset{\text{kwas}}{H_3O^+}(Cl^-) = \underset{\text{kwas}}{HAc} + \underset{\text{zasada}}{H_2O} + (Na^+Cl^-)$$

stanowi zasadniczo zobojętnianie zasady, jonu octanowego, mocnym kwasem. Na str. 396 wykazano, że stała dysocjacji sprzężonej zasady typu Ac^- jest równa $\frac{k_w}{k_a}$, gdzie k_a oznacza stałą dysocjacji kwasu HAc. W rozpatrywanym przypadku $k_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$, a ponieważ $k_w = 10^{-14}$, więc wartość k_b zasady (jonu octanowego) jest równa $5{,}7 \cdot 10^{-10}$. Stała ta odpowiada stosunkowo słabej zasadzie i nie można oczekiwać, aby przy zobojętnianiu tej zasady następowało wyraźne przegięcie krzywej *pH*, co zgadza się z wnioskami wyprowadzonymi poprzednio. Jeżeli jednak kwas jest bardzo słaby, to sprzężona z nim zasada będzie stosunkowo mocna. Tak np. jeżeli k_a kwasu jest równe 10^{-9}, to k_b zasady-anionu wynosi 10^{-5}. Dlatego reakcji podwójnej wymiany, tj. w rzeczywistości zobojętnianiu zasady-anionu mocnym kwasem, powinna towarzyszyć zmiana *pH*, podobnie jak w przypadku zobojętniania amoniaku mocnym kwasem.

Powyższe rozumowanie można również zastosować do reakcji wypierania słabej zasady — mocną, jak to ma miejsce przy wypieraniu amoniaku lub aminy z roztworów ich soli, np. chlorku amonowego za pomocą silnej zasady. Jeżeli amina RNH_2 ma stałą dysocjacji rzędu 10^{-5}, to sprzężony z nią kwas RNH_3^+ jest bardzo słaby, ponieważ $k_a = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$ i podczas miareczkowania nie otrzymuje się widocznego przegięcia w punkcie równoważnikowym. Natomiast jeżeli zasada jest bardzo słaba, jak np. anilina ($k_b = 10^{-10}$), to sprzężony z nią kwas (jon aniliny) będzie niezbyt słaby (k_a wynosi około 10^{-4}) i w punkcie równoważnikowym następuje określona zmiana *pH*. Wynika stąd, że znaczne przegięcie krzywej *pH* podczas reakcji podwójnej wymiany — w obszarze odpo-

wiadającym zakończeniu reakcji — stwierdza się tylko dla soli bardzo słabych kwasów lub zasad.

Zobojętnianie w ośrodkach niewodnych. Jak już wykazano wcześniej, wielkość przegięcia krzywych *pH* podczas reakcji zobojętniania zależy od wartości stałej dysocjacji zobojętnianego kwasu lub zasady; stężenie też jest ważne, jednak w tych rozważaniach można je przyjąć za stałe. Drugim ważnym czynnikiem, co na pierwszy rzut oka wydaje się mniej oczywiste, jest wartość k_w. Przeanalizowanie równań wyprowadzonych w poprzednich paragrafach wykazuje, że wielkość k_w nie wpływa na *pH* podczas procesu zobojętniania kwasu, lecz wykazuje duży wpływ w punkcie równoważnikowym. Zmniejszenie k_w prowadzi do spadku stężenia jonów wodorowych, tj. do wzrostu *pH* w punkcie równoważnikowym. Jak można wykazać za pomocą równania (51), wielkość k_w ma istotne znaczenie podczas zobojętniania zasady. Zmniejszeniu k_w, tj. wzrostowi pk_w, towarzyszy wzrost *pH*. Można stąd wywnioskować, że jeżeli iloczyn jonowy wody z jakiegokolwiek powodu maleje, to kwasowa lub zasadowa gałąź krzywej zobojętniania ulegają przesunięciu i przegięcie w punkcie równoważnikowym jest bardziej ostre.

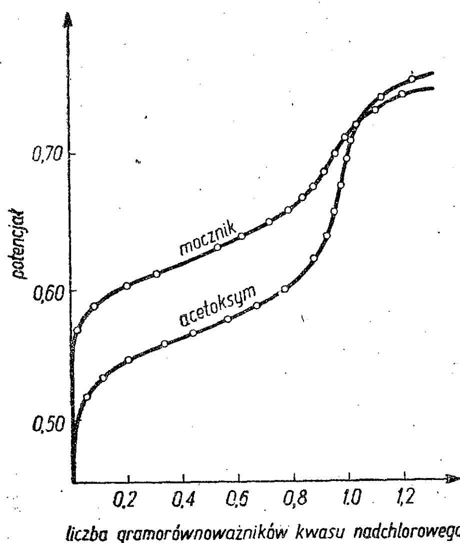
Oba te fakty można połączyć w następujące twierdzenie: im mniejszą wartość ma ułamek $\frac{k_w}{k}$, gdzie k oznacza stałą dysocjacji kwasu lub zasady, tym większa zmiana *pH* następuje podczas zbliżania się do punktu równoważnikowego. Wielkość $\frac{k_w}{k}$ jest stałą hydrolizy soli powstałej podczas reakcji. A więc — jak należało oczekiwać — im mniejszy jest stopień hydrolizy, tym wyraźniejsze jest przegięcie krzywej *pH* przy końcu miareczkowania. Istnieją dwie możliwości wyraźniejszego zbliżenia się do punktu równoważnikowego; można albo zmniejszać k_w nie zmieniając prawie k_a lub k_b, albo zwiększać k_a lub k_b. Te same wnioski ogólne stosują się do dowolnego innego rozpuszczalnika amfiprotonowego, jeżeli zamiast k_w podstawi się odpowiedni iloczyn jonowy.

Dla kwasów-kationów, np. NH_4^+ lub RNH_3^+, albo dla zasad-anionów, jak np. $CH_3CO_2^-$, stałe dysocjacji w alkoholu etylowym są tylko nieco mniejsze niż w wodzie (por. str. 391), natomiast iloczyn jonowy jest wtedy mniejszy około 10^6 razy. Z rozumowania przytoczonego wyżej wynika więc, że zobojętnienie takich obdarzonych nabojem kwasów i zasad jest pełniejsze w roztworze alkoholowym niż w wodzie. Podczas zobojętniania w roztworze alkoholowym anionów kwasów i kationów podstawionych soli amonowych punktowi równoważnikowemu odpowiada, jak stwierdzono, wyraźniejsze przegięcie krzywej niż w przypadku roztworów wodnych.

Stałe dysocjacji kwasów i zasad nie obdarzonych nabojem maleją w obecności alkoholu, lecz ze względu na to, że iloczyn jonowy rozpuszczalnika maleje w przybliżeniu w takim samym stopniu, przegięcie odpowiadające punktowi równoważnikowemu jest takie samo, jak w przypadku wody jako rozpuszczalnika.

Na str. 437 wykazano, że można uniknąć liolizy i osiągnąć całkowite zobojętnienie, jeżeli słaba zasada będzie zobojętniana w ośrodku silnie protogenowym, np. w kwasie octowym. Stosowanie rozpuszczalnika wykazującego znaczną tendencję do oddawania protonu prowadzi praktycznie do zwiększenia stałej dysocjacji słabej zasady. Wobec tego w rozpuszczalniku silnie protogenowym należy oczekiwać w punkcie równoważnikowym ostrzejszej zmiany *pH* niż w wodzie.

Wniosek ten dotyczy zasad wszystkich typów, tj. obdarzonych nabojem lub nie obdarzonych nim, a wyniki doświadczalne okazały się zgodne z przewidywanymi. Tak np. na rysunku 102 podano wyniki pomiarów *pH* za pomocą elektrody wodorowej podczas miareczkowania wyjątkowo słabych zasad, mocznika i acetoksymu, kwasem nadchlorowym w roztworze kwasu octowego [5]. W roztworach wodnych dla tych zasad nie można by stwierdzić zmiany *pH* w punkcie równoważnikowym. W celu zwiększenia przegięcia krzywej zobojętniania bardzo słabego kwasu należy prowadzić reakcję w ośrodku silnie protofilowym, np. w ciekłym amoniaku, lub w ośrodku pozbawionym własności protogenowych, jak acetonitryl.



102. Zobojętnianie bardzo słabych zasad w roztworze kwasu octowego lodowatego.

Zobojętnianie mieszaniny dwu kwasów jednozasadowych. Można wyprowadzić równanie wyrażające zmianę *pH* w całym procesie zobojętniania mieszaniny dwu kwasów jednozasadowych mocną zasadą, ale ponieważ wyprowadzenie to jest dość skomplikowane, więc wprowadza się pewne uproszczenia słuszne tylko w określonych specjalnych warunkach. Niech a_I i a_{II} oznaczają początkowe stężenie dwu kwasów HA_I i HA_{II}, których stałe dysocjacji są równe k_I i k_{II}. Załóżmy, że w danej chwili procesu zobojętniania mieszaniny kwasów ilość dodanej już do roztworu mocnej zasady

MOH odpowiada stężeniu b. Jeżeli sole powstające podczas zobojętniania kwasów są całkowicie zdysocjowane, to w dowolnej chwili

$$a_{I} = c_{HA_{I}} + c_{A_{I}^{-}} \tag{52}$$

i

$$a_{II} = c_{HA_{II}} + c_{A_{II}^{-}}, \tag{53}$$

gdzie c_{HA} w obu przypadkach oznacza stężenie nie zobojętnionego kwasu, a $c_{A^{-}}$ — stężenie kwasu zobojętnionego.

Ponieważ roztwór jest elektroobojętny, więc suma wszystkich naboi dodatnich powinna być równa sumie wszystkich naboi ujemnych, a więc

$$c_{M^{+}} + c_{H^{+}} = c_{A_{I}^{-}} + c_{A_{II}^{-}} + c_{OH^{-}}. \tag{54}$$

Sole MA_{I} i MA_{II} są całkowicie zdysocjowane, a więc $c_{M^{+}}$ można przyrównać do b, tj. do stężenia dodanej zasady. Następnie, z wyjątkiem obszaru w pobliżu końca miareczkowania, można pominąć $c_{OH^{-}}$; wtedy równanie (54) przybierze postać następującą:

$$b + c_{H^{+}} = c_{A_{I}^{-}} + c_{A_{II}^{-}}. \tag{55}$$

Przybliżone stałe dysocjacji obu kwasów wynoszą

$$k_{I} = \frac{c_{H^{+}} \cdot c_{A_{I}^{-}}}{c_{HA_{I}}} \quad \text{i} \quad k_{II} = \frac{c_{H^{+}} \cdot c_{A_{II}^{-}}}{c_{HA_{II}}}$$

i po zastosowaniu tych zależności oraz równań (52) i (53) do wyrugowania stężeń z indeksami A_{I}^{-} i A_{II}^{-} oraz HA_{I} i HA_{II} z równania (55) otrzymamy następujące wyrażenie:

$$c_{H^{+}} = \frac{a_{I} \cdot k_{I}}{c_{H^{+}} + k_{I}} + \frac{a_{II} \cdot k_{II}}{c_{H^{+}} + k_{II}} - b, \tag{56}$$

które jest równaniem trzeciego stopnia; rozwiązanie tego równania pozwala obliczyć stężenie jonów wodorowych, odpowiadające dowolnemu etapowi miareczkowania mieszaniny kwasów.

Specjalnie interesujący jest przypadek, gdy ilość dodanej zasady jest równoważna stężeniu mocniejszego z dwu kwasów, np. HA_{I}. W tych warunkach b można zastąpić przez a_{I} i jeżeli w równaniu (56) opuścimy wszystkie wyrazy w trzeciej potędze, jako bardzo małe, to otrzymamy

$$a_{I} \cdot c_{H^{+}}^{2} + k_{II} (a_{I} - a_{II}) c_{H^{+}} - a_{II} \cdot k_{I} \cdot k_{II} = 0.$$

Jeżeli a_{I} i a_{II} nieznacznie różnią się od siebie, a k_{II} jest małe, to można opuścić drugi wyraz po lewej stronie tego równania

$$c_{H^{+}} \approx \sqrt{\frac{a_{II} \cdot k_{I} \cdot k_{II}}{a_{I}}}, \tag{57}$$

skąd

$$pH = \frac{1}{2} pk_{\mathrm{I}} + \frac{1}{2} pk_{\mathrm{II}} + \frac{1}{2} \lg a_{\mathrm{I}} - \frac{1}{2} \lg a_{\mathrm{II}}. \tag{58}$$

Zależność ta określa wartość pH w pierwszym — znalezionym teoretycznie — punkcie równoważnikowym zobojętniania mieszaniny dwu kwasów jednozasadowych. Jeżeli oba kwasy mają jednakowe stężenie początkowe, czyli a_{I} jest równe a_{II}, to równanie (57) dla pierwszego punktu równoważnikowego przybiera postać

$$c_{\mathrm{H^+}} \approx \sqrt{k_{\mathrm{I}} \cdot k_{\mathrm{II}}}, \tag{59}$$

skąd

$$pH = \frac{1}{2} pk_{\mathrm{I}} + \frac{1}{2} pk_{\mathrm{II}}. \tag{60}$$

Gdy nie ma HA_{II}, wartość pH kwasu HA_{I} w punkcie równoważnikowym wyraża się równaniem podobnym do równania (12)

$$pH = \frac{1}{2} pk_{\mathrm{w}} + \frac{1}{2} pk_{\mathrm{I}} + \frac{1}{2} \lg a_{\mathrm{I}}. \tag{61}$$

Porównanie tej wartości pH z wartością odpowiadającą pierwszemu punktowi równoważnikowemu dla mieszaniny kwasów — oznaczymy go przez $(pH)_{\mathrm{m}}$ — wykazuje, że w przypadku ogólnym

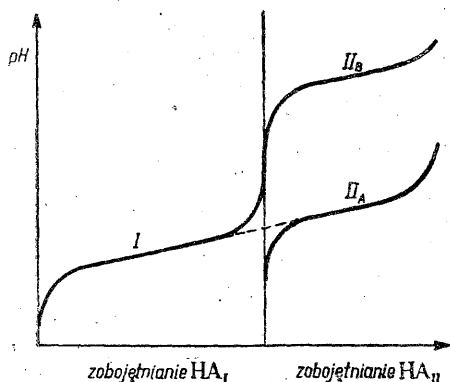
$$pH - (pH)_{\mathrm{m}} = \frac{1}{2} pk_{\mathrm{w}} - \frac{1}{2} pk_{\mathrm{II}} + \frac{1}{2} \lg a_{\mathrm{II}}. \tag{62}$$

Ponieważ pk_{II} jest zwykle mniejsze od pk_{w}, więc różnica $pH - (pH)_{\mathrm{m}}$ jest dodatnia. Wobec tego wartość pH odpowiadająca pierwszemu punktowi równoważnikowemu mieszaniny dwu kwasów jest mniejsza od pH punktu równoważnikowego w przypadku roztworu samego mocniejszego kwasu. Wniosek ten wykazuje, że dla mieszaniny dwu kwasów krzywa zmiany pH podczas zobojętniania staje się w pobliżu pierwszego punktu równoważnikowego bardziej płaska niż w przypadku jednego kwasu; zgodnie z równaniem (62) efekt ten jest tym silniejszy, im niższą wartość ma pk_{II}, a więc im mocniejszy jest kwas HA_{II} i im większe jest jego stężenie. Jeżeli kwas HA_{II} jest bardzo słaby albo jego stężenie jest małe, lub oba te warunki występują jednocześnie, to efekt zmiany kształtu krzywej w pobliżu punktu równoważnikowego jest znikomy i krzywa zobojętniania mało się różni od krzywej zobojętniania kwasu HA_{I}.

Gdy jest to potrzebne, można wyprowadzić równania opisujące zmianę pH w procesie zobojętniania poza pierwszym punktem równoważnikowym, podobne do równań podanych wcześniej, lecz w większości przy-

padków można przyjąć prostszy sposób opisania całej krzywej zobojętniania. Na samym początku zobojętniania i w całym okresie początkowym wartość *pH* jest prawie taka sama, jak i w przypadku roztworu samego kwasu mocniejszego. W pobliżu pierwszego punktu równoważnikowego zdarzają się odstępstwa od tej prawidłowości, jednak wartości *pH* w tym obszarze można obliczyć z wystarczającą dokładnością za pomocą równań (58) i (60). W niewielkiej odległości od pierwszego punktu równoważnikowego wartość *pH* jest bliska wartości odpowiadającej zobojętnieniu samego tylko drugiego kwasu. Wartość *pH*, odpowiadająca ostatniemu punktowi równoważnikowemu, jest równa *pH* roztworu soli NaA_{II}, a zatem można ją obliczyć z równania (12).

Poprawny pogląd na całą krzywą zobojętniania można uzyskać przedstawiając na jednym wykresie poszczególne krzywe dla obu kwasów, przy czym krzywa dla kwasu mocniejszego (HA_I) powinna znajdować się po lewej stronie. Następnie należy połączyć obie krzywe styczną (rys. 103). Stosując równanie (58) lub (60) do pierwszego punktu równoważnikowego można dokładniej określić obszar leżący między obiema krzywymi. Z rysunku wynika, że jeśli kwas HA_{II} jest niezbyt słaby (krzywa II_A), to przegięcie krzywej, odpowiadające pierwszemu punktowi równoważnikowemu, jest zupełnie nieznaczne; jeżeli jednak ten kwas jest bardzo słaby (krzywa II_B), to przegięcie krzywej będzie prawie takie, jak w przypadku jednego kwasu HA_I. Spadek stężenia HA_{II} powoduje wzrost *pH* na początku krzywej odpowiadającej HA_{II}, a więc, zgodnie z poprzednimi wnioskami, w pewnym stopniu zwiększa również przegięcie krzywej. Jeżeli HA_I jest kwasem mocnym, np. chlorowodorowym, a HA_{II} — kwasem słabym, to zmiany wartości *pH* aż do pierwszego punktu równoważnikowego odpowiadają prawie dokładnie krzywej zmian *pH* podczas zobojętniania samego kwasu mocnego.



103. Zobojętnianie mieszaniny kwasów.

Zobojętnianie kwasu dwuzasadowego mocną zasadą. Jeżeli pierwszy stopień dysocjacji kwasu dwuzasadowego odpowiada dysocjacji kwasu mocnego, a dysocjacja drugiego stopnia jest stosunkowo mała, jak np. w przypadku kwasu chromowego, to układ zachowuje się w rzeczywistości jak dwa oddzielne kwasy. Pierwszy stopień ulega zobojętnieniu

jak zwyczajny mocny kwas, a drugi jak niezależny kwas słaby. Jeżeli jednak oba stopnie dysocjacji odpowiadają kwasom stosunkowo słabym, to następuje pewne nakładanie się obu procesów zobojętniania i zmianę *pH* w procesie zobojętniania można obliczyć za pomocą równań podanych w rozdziale IX.

Równanie (34) na str. 384, opisujące aktywność jonu wodorowego w roztworze kwasu dwuzasadowego o stężeniu początkowym *a* moli na litr, do którego dodano *b* gramorównoważników na litr mocnej zasady, można w danym przypadku napisać w sposób następujący:

$$c^2_{H^+}\frac{B}{2a-B}=c_{H^+}\frac{a-B}{2a-B}k_1+k_1k_2. \qquad (63)$$

Współczynniki aktywności zostały opuszczone, a stałe termodynamiczne zastąpiono przybliżonymi funkcjami dysocjacji k_1 i k_2, odpowiadającymi obu stopniom dysocjacji kwasu dwuzasadowego. Wielkość *B* zdefiniowano w sposób następujący:

$$B\equiv b+c_{H^+}-c_{OH^-}.$$

Podstawiając wartość *B* do równania (63) otrzymamy równanie czwartego stopnia względem c_{H^+}, które, jeśli trzeba, można rozwiązać. W znacznej liczbie przypadków reakcji zobojętniania wielkość c_{OH^-} można pominąć we wzorze wyrażającym *B*; równanie to przekształca się wtedy w równanie trzeciego stopnia.

W pierwszym punkcie równoważnikowym *a* jest równe *b* i jeżeli przy tym pominie się c_{OH^-}, to z równania (63) wynika, że

$$c^2_{H^+}=\frac{k_1k_2(a-c_{H^+})}{k_1+a+c_{H^+}}. \qquad (64)$$

Ponieważ c_{H^+} jest zwykle małe w porównaniu z *a*, więc równanie to sprowadza się do następującej postaci:

$$c^2_{H^+}=\frac{k_1k_2a}{k_1+a}, \qquad (65)$$

która — jak należało oczekiwać — jest analogiczna do równania (30), ponieważ podczas zobojętniania dwuzasadowego kwasu H_2A układ jest w pierwszym punkcie równoważnikowym identyczny z roztworem NaHA. Jeżeli k_1 jest małe, to równanie (65) sprowadza się, jak poprzednio, do

$$c_{H^+}=\sqrt{k_1k_2}, \qquad (66)$$

skąd

$$pH=\frac{1}{2}pk_1+\frac{1}{2}pk_2. \qquad (66a)$$

Należy zauważyć, że wyrażenie to jest identyczne z równaniem (59) dla pierwszego punktu równoważnikowego w przypadku zobojętniania mieszaniny równoważnych ilości dwu słabych kwasów. Dla kwasu dwuzasadowego o pierwszym stopniu dysocjacji, odpowiadającym bardzo słabemu kwasowi, pomijanie c_{OH^-} jest nieusprawiedliwione; jednak w tych warunkach można pominąć c_{H^+} i wyprowadzić odpowiednie równania.

Krzywą zmiany *pH* podczas zobojętniania kwasu dwuzasadowego można otrzymać tą samą metodą, którą stosowano dla mieszaniny kwasów. Krzywe odpowiadające dwom stopniom dysocjacji rysuje się obok siebie osobno na podstawie poszczególnych stałych k_1 i k_2, a następnie łączy się je styczną. Wnioski ogólne, dotyczące przegięcia krzywej w pierwszym punkcie równoważnikowym, są podobne jak w przypadku mieszaniny kwasów. Istotny warunek otrzymania widocznego przegięcia w pierwszym punkcie równoważnikowym kwasu dwuzasadowego polega na tym, że stosunek $\frac{k_1}{k_2}$ powinien być duży. Wtedy poszczególne krzywe zmiany *pH* podczas zobojętniania obu stopni kwasu dwuzasadowego są oddalone od siebie dość znacznie i łącząca je styczna jest prawie pionowa.

Podział mocnej zasady między oba stopnie dysocjacji kwasu dwuzasadowego. Częściowo zobojętniony roztwór kwasu dwuzasadowego zawiera cząsteczki niezdysocjowane H_2A, jony HA^- i A^{--}. Całkowita ilość kwasu obecnego w postaci jonów HA^-, tj. α_1, wynosi

$$\alpha_1 = \frac{c_{HA^-}}{c_{H_2A} + c_{HA^-} + c_{A^{--}}}, \tag{67}$$

a ilość odpowiadająca jonom A^{--}, tj α_2, wynosi

$$\alpha_2 = \frac{c_{A^{--}}}{c_{H_2A} + c_{HA^-} + c_{A^{--}}}. \tag{68}$$

Jeżeli zasadą jest wodorotlenek sodowy, to jony HA^- pochodzą prawie całkowicie z NaHA, a jony A^{--} przede wszystkim z Na_2A, tak że α_1 odpowiada w przybliżeniu tej części kwasu dwuzasadowego, która jest zobojętniana w pierwszym stopniu, a α_2 — części kwasu zobojętnianej w obu stopniach. Stosując znane wzory wyrażające funkcje dysocjacji pierwszego i drugiego stopnia (patrz str. 449) w celu wyeliminowania $c_{A^{--}}$ z równania (67) i c_{HA^-} z równania (68), otrzymujemy następujące zależności:

$$\alpha_1 = \frac{1}{\frac{c_{H^+}}{k_1} + 1 + \frac{k_2}{c_{H^+}}} \tag{69}$$

i

$$\alpha_2 = \frac{1}{\frac{c_{H^+}}{k_2} + 1 + \frac{c_{H^+}^2}{k_1 k_2}}. \qquad (70)$$

Jeżeli k_1 i k_2 są znane, to można za pomocą równań (69) i (70) określić stosunkową zawartość jonów HA^- i A^{--} dla danego kwasu dwuzasadowego w roztworze o dowolnym *pH*. Jak należało oczekiwać, α_1, tj. część kwasu obecna w postaci jonów HA^-, rośnie na początku procesu zobojętniania, następnie osiąga maksimum i spada do zera, gdy oba stopnie dysocjacji kwasu są zobojętnione całkowicie. Natomiast część kwasu obecna w postaci jonów A^{--} początkowo wzrasta powoli, a następnie szybciej i w końcu zbliża się do jedności, gdy zobojętnienie jest zupełne, a układ składa się całkowicie z soli Na_2A. Na podstawie krzywych dla różnych wartości k_1 i k_2 można wyprowadzić szereg interesujących wniosków dotyczących wartości *pH*, przy której drugi stopień zobojętnienia staje się znaczny. Podstawowe wyniki podano już w rozważaniach krzywych zmiany *pH* podczas zobojętniania [6].

Stężenie jonów wodorowych, przy którym α_1 osiąga maksimum, można określić obliczając $\frac{1}{\alpha_1}$ z równania (69)

$$\frac{1}{\alpha_1} = 1 + \frac{c_{H^+}}{k_1} + \frac{k_2}{c_{H^+}}.$$

Różniczkując względem c_{H^+} otrzymamy

$$\frac{d\left(\frac{1}{\alpha_1}\right)}{dc_{H^+}} = \frac{1}{k_1} - \frac{k_2}{c_{H^+}^2};$$

przyrównujemy tę pochodną do zera, ponieważ wielkość $\frac{1}{\alpha_1}$ powinna osiągać minimum, gdy α_1 osiąga maksimum. Wynika stąd, że

$$\frac{1}{k_1} = \frac{k_2}{c_{H^+}^2}$$

oraz

$$c_{H^+} = \sqrt{k_1 k_2}. \qquad (71)$$

Zgodnie z równaniem (66) wartość ta odpowiada w przybliżeniu stężeniu jonów wodorowych w pierwszym punkcie równoważnikowym, zatem część całkowitej ilości kwasu obecna w postaci jonów HA^- osiąga w tym punkcie wartość maksymalną.

Zobojętnianie kwasów wielozasadowych i mieszanin kwasów. Badanie procesu zobojętniania układu, utworzonego z kwasu trój- lub wyżej zasadowego albo z mieszaniny trzech prostszych kwasów, jest skomplikowane, lecz na podstawie opisanej metody można poznać ogólny charakter wyników takiego zobojętniania. Można otrzymać dokładną krzywą zmiany *pH* podczas zobojętniania całego układu, jeżeli wykreślimy krzywe odpowiadające zobojętnianiu każdego stopnia kwasu wielozasadowego lub poszczególnym kwasom w mieszaninie, w kolejności malejących stałych dysocjacji i połączymy je ze sobą znanym już sposobem, wykreślając styczne. Wartości *pH*, odpowiadające różnym punktom równoważnikowym, można określić za pomocą zależności podobnej do równania (66). Wartość *pH* odpowiadająca n-temu punktowi równoważnikowemu, gdy dodano wystarczającą ilość mocnej zasady dla zobojętnienia pierwszych n stopni dysocjacji albo pierwszych n kwasów, wyraża się równaniem

$$pH = \frac{1}{2} pk_n + \frac{1}{2} pk_{n+1}, \tag{72}$$

gdzie pk_n i pk_{n+1} oznaczają wykładniki stałych dysocjacji dla n-tego i odpowiednio $(n+1)$-ego stopnia dysocjacji kwasu wielozasadowego lub dla n-tego i $(n+1)$-ego kwasu w mieszaninie w kolejności spadku mocy tych kwasów.

Druga użyteczna metoda badania zobojętniania kwasów wielozasadowych lub mieszanin kwasów nie wymaga graficznej interpretacji wyników. Jest ona następująca. Jeżeli kwas jest zobojętniony w 0,1%, tj. stosunek $\frac{\text{sól}}{\text{kwas}} = \frac{1}{999}$, to zgodnie z przybliżonym równaniem Hendersona

$$pH = pk_a + \lg \frac{1}{999} \approx pk_a - 3\,.$$

Wynika stąd więc, że w przypadku układu utworzonego z kwasu wielozasadowego lub mieszaniny w przybliżeniu równoważnych ilości różnych kwasów można uważać, że zobojętnienie określonego stopnia dysocjacji lub pewnego kwasu w mieszaninie rozpoczyna się, gdy *pH* wynosi $pk_{n+1} - 3$, gdzie pk_{n+1} oznacza wykładnik stałej dysocjacji $(n+1)$-ego stopnia lub $(n+1)$-ego kwasu. W punkcie tym krzywa zmiany *pH* podczas zobojętniania mieszaniny kwasów zaczyna się odchylać od kierunku odpowiadającego poprzedniemu stopniowi zobojętnienia. Jeżeli kwas jest zobojętniony w 99,9%-ach, to analogicznie

$$pH = pk_a + \lg \frac{999}{1} \approx pk_a + 3\,.$$

Zobojętnienie dowolnego stopnia można więc uważać za prawie zupełne, gdy pH układu wynosi $pk_n + 3$, gdzie pk_n oznacza wykładnik stałej dysocjacji n-tego stopnia kwasu wielozasadowego lub n-tego kwasu w mieszaninie. Jeżeli wielkość pH jest przy tym mniejsza od $pk_{n+1} - 3$, to następuje prawie całkowite zobojętnienie n-tego stopnia do chwili, gdy rozpoczyna się zobojętnienie stopnia $(n + 1)$. Jeżeli warunek ten jest dotrzymany, tj. jeżeli $pk_{n+1} - 3 > pk_n + 3$, to zobojętnienie kwasu słabszego lub następnego, słabszego stopnia dysocjacji nie wywiera znaczniejszego wpływu na zobojętnianie kwasu mocniejszego lub stopnia poprzedzającego. A więc jeżeli $pk_{n+1} - pk_n > 6$ lub $\frac{k_n}{k_{n+1}} > 10^6$ to krzywa pH przedstawiająca zobojętnianie danej mieszaniny nie będzie wykazywała znacznej różnicy w n-tym punkcie równoważnikowym w porównaniu z krzywą dla samego n-tego kwasu. Przegięcie krzywej w n-tym punkcie równoważnikowym będzie tak samo wyraźne, jak i w przypadku samego n-tego kwasu. Jeżeli $pk_{n+1} - pk_n < 6$, to zobojętnianie $(n + 1)$-ego kwasu lub odpowiedni stopień zobojętniania rozpoczyna się wcześniej, nim zakończy się zobojętnianie kwasu n-tego i w wyniku tego krzywa pH jest bardziej płaska w obszarze odpowiadającym n-temu punktowi równoważnikowemu. Jeżeli $\frac{k_n}{k_{n+1}} < 16$, to na krzywej w ogóle nie występuje przegięcie.

Miareczkowanie potencjometryczne*. Wnioski ogólne wyprowadzone na podstawie rozważań przeprowadzonych w poprzednich rozdziałach stanowią podstawę zarówno potencjometrycznego, jak i zwykłego miareczkowania kwasów i zasad. Potencjał E dowolnej elektrody wodorowej mierzony względem odpowiedniej elektrody porównawczej jest związany z pH roztworu następującym równaniem ogólnym:

$$E = E_{por} - \frac{RT}{F} pH$$

lub w temperaturze około 25°C

$$E = E_{por} - 0{,}059\, pH,$$

gdzie E_{por} jest wielkością stałą. Krzywe ilustrujące zmianę pH w procesie zobojętniania są co do kształtu analogiczne do krzywych zmian potencjału elektrody wodorowej. Wobec tego pomiar potencjału dowolnej elektrody wodorowej podczas miareczkowania i określenie ilości roztworu dodawanego, która odpowiada gwałtownej zmianie potencjału, pozwalają

---

* Patrz uwagi ogólne dotyczące tej metody na str. 314 [18].

oznaczyć punkt końcowy miareczkowania alkacymetrycznego. Zasada miareczkowania potencjometrycznego w procesie zobojętniania jest taka sama, jak i w procesie miareczkowania z wytrącaniem osadów (patrz str. 302) oraz podczas miareczkowania w procesach utleniania-redukcji (patrz str. 335). Położenie końcowego punktu miareczkowania można znaleźć: 1) graficznie, oznaczając objętość substancji miareczkującej, odpowiadającą maksymalnej wartości $\frac{\Delta E}{\Delta v}$; ΔE oznacza tu zmianę potencjału elektrody wodorowej, następującą na skutek dodania objętości Δv tej substancji; 2) odpowiednio przystosowaną metodą miareczkowania różnicowego. Przyrząd opisany na str. 308 (rys. 75) można zastosować bez żadnych zmian do pomiarów za pomocą elektrody szklanej lub chinhydronowej. Jeżeli jednak używa się gazowej elektrody wodorowej, to elektrodę wykonuje się z platyny platynowanej, a do przerzucania cieczy używa się wodoru, przy czym jego przepływ należy przerywać przed każdorazowym dodatkiem substancji miareczkującej w celu uniknięcia mieszania obu roztworów.

Do miareczkowania potencjometrycznego w reakcjach zobojętniania można stosować dowolny typ elektrody wodorowej, a nawet elektrodę tlenową lub powietrzną. Ponieważ należy oznaczyć tylko tę chwilę podczas miareczkowania, w której potencjał ulega gwałtownej zmianie, więc nieodwracalność elektrod nie jest istotną wadą. Za pomocą miareczkowania potencjometrycznego można oznaczyć punkty końcowe reakcji zobojętniania roztworów zabarwionych oraz roztworów tak rozcieńczonych, że nie można miareczkować ich w żaden inny sposób.

Dokładność oznaczenia punktu końcowego miareczkowania zależy od wielkości przegięcia krzywej w punkcie równoważnikowym, czyli (co wykazano wcześniej) od wartości stałej dysocjacji kwasu i zasady oraz od stężenia roztworu. Jeżeli mocny kwas jest miareczkowany mocną zasadą, to nawet w przypadku roztworów rozcieńczonych zmiana potencjału w punkcie równoważnikowym jest duża (por. rys. 99) i punkt końcowy można oznaczyć dokładnie. Gdy ma się do czynienia ze słabym kwasem i mocną zasadą lub odwrotnie, to można oznaczyć punkt końcowy miareczkowania z dokładnością zadowalającą, jeżeli tylko roztwory nie są zbyt rozcieńczone lub kwas czy zasada nie są zbyt słabe (por. rys. 100,I). Jeżeli c oznacza stężenie roztworu miareczkowanego, a k_a i k_b — stałe dysocjacji słabego kwasu i słabej zasady miareczkowanych odpowiednio mocnym kwasem lub zasadą, to o ile wartości ck_a lub ck_b są wyższe niż 10^{-8}, na krzywej zobojętniania występuje widoczne przegięcie, odpowiadające punktowi końcowemu. Miareczkowanie potencjometryczne można prowadzić, nawet gdy ck_a lub ck_b są mniejsze od 10^{-8},

lecz otrzymuje się wtedy wyniki mniej dokładne (por. rys. 100,II). Miareczkowanie potencjometryczne bardzo słabych zasad można prowadzić w ośrodku silnie protogenowym (por. rys. 102). Jeżeli miareczkuje się słaby kwas słabą zasadą lub odwrotnie, to zmiana *pH* w punkcie końcowym nie jest nigdy bardzo wyraźna (rys. 101). Jednak w dokładnym pomiarze potencjału i w tym przypadku można z roztworami o stężeniu 0,1n osiągnąć 1%, oznaczając graficznie punkt, w którym $\frac{\Delta E}{\Delta v}$ ma największą wartość. Rozumowanie powyższe stosuje się również i do reakcji podwójnej wymiany, które można traktować jako reakcje zobojętniania w najszerszym tego słowa znaczeniu. Jeżeli wypierany kwas lub zasada są bardzo słabe, to miareczkowanie takie można wykonać z wystarczającą dokładnością w roztworach wodnych; w innych przypadkach wyraźny punkt końcowy można osiągnąć stosując roztwory alkoholowe.

Często można miareczkować potencjometrycznie poszczególne kwasy (lub zasady) w mieszaninie, jeżeli tylko różnią się one wystarczająco swą mocą. Warunek ten jest spełniony, gdy jeden z kwasów jest mocny, np. nieorganiczny, a drugi — słaby, np. organiczny. Wykazano już, że jeżeli stosunek stałych dysocjacji dwu kwasów jest większy niż 10^6, to podczas miareczkowania mieszaniny kwas słabszy nie przeszkadza zobojętnianiu kwasu mocniejszego. Jednakże w tym przypadku nie brano pod uwagę wpływu różnicy stężeń kwasów; bardziej poprawnie jest przyjąć, że $\frac{c_I \cdot k_I}{c_{II} \cdot k_{II}}$ powinno być większe od 10^6, gdzie c_I i k_I oznaczają stężenie i stałą dysocjacji jednego kwasu, a c_{II} i k_{II} — drugiego. Warunek ten w połączeniu z podanym już warunkiem otrzymania wyraźnego punktu końcowego podczas miareczkowania poszczególnych kwasów pozwala na wyciągnięcie następującego wniosku: dokładne zmiareczkowanie poszczególnych kwasów w mieszaninie jest możliwe, jeżeli zarówno $c_I k_I$, jak i $c_{II} k_{II}$ są większe niż 10^{-8}, a $\frac{c_I \cdot k_I}{c_{II} \cdot k_{II}} > 10^6$. Jeżeli $\frac{c_I \cdot k_I}{c_{II} \cdot k_{II}} < 10^6$, to pierwszy punkt równoważnikowy nie da się oznaczyć bardzo dokładnie, nawet jeśli $c_I k_I > 10^{-8}$; jednak w dokładnym miareczkowaniu można osiągnąć dokładność do około 1%, nawet jeżeli $\frac{c_I \cdot k_I}{c_{II} \cdot k_{II}}$ ma rząd wielkości zaledwie 10^4. Jeżeli pierwszy punkt równoważnikowy nie da się oznaczyć, to punkt drugi, odpowiadający zobojętnieniu obu kwasów, można jeszcze otrzymać pod warunkiem, że $c_{II} k_{II} > 10^{-8}$

Wywody ogólne, dotyczące mieszaniny dwu kwasów, można rozciągnąć na kwasy wielozasadowe, przy czym wtedy c_I i c_{II} są sobie równe [7].

W przypadku miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą punkt równoważnikowy odpowiada na krzywej pomiaru *pH* lub krzywej pomiaru potencjału punktowi największego nachylenia krzywej.

W przypadku zobojętniania słabego kwasu lub słabej zasady reguła ta jest niedokładna. Jeżeli $(c_{H^+})_p$ oznacza stężenie jonów wodorowych, odpowiadające końcowemu punktowi miareczkowania potencjometrycznego, w którym $\frac{\Delta E}{\Delta v}$ ma wartość maksymalną, a $(c_{H^+})_s$ oznacza wartość odpowiadającą teoretycznemu lub stechiometrycznemu punktowi równoważnikowemu, to można wykazać, że

$$\frac{(c_{H^+})_p}{(c_{H^+})_s} \approx 1 + \frac{3}{2}\sqrt{\frac{k_w}{ak_a}}.$$

Jeżeli $ak_a > 10^{-8}$, co stanowi warunek otrzymania wyraźnego punktu przegięcia na krzywej miareczkowania, to stosunek obu wspomnianych stężeń jonów wodorowych jest większy od jedności o $\frac{1}{700}$. Wartość ta odpowiada różnicy potencjałów 0,016 mV, tj. leży w granicach błędu doświadczenia.

Miareczkowanie kwasów i zasad wobec wskaźników. Jak wykazano na str. 426, wskaźnik kwasowo-zasadowy zmienia swą barwę w obszarze około jednej jednostki *pH* po obu stronach wartości równej wykładnikowi wskaźnika (pk_{In}). Wskaźniki takie są często używane do oznaczania punktu końcowego w reakcjach zobojętniania w analizie miareczkowej [8]. Wyboru wskaźnika dla danego miareczkowania najlepiej dokonać na podstawie analizy krzywej zmiany *pH* podczas zobojętniania. Przed omówieniem tego zagadnienia należy wprowadzić pojęcie *wykładnika miareczkowania* pk_M danego wskaźnika. Wielkość ta jest równa *pH* roztworu, w którym wskaźnik ma zabarwienie uważane zwykle za objaw zakończenia miareczkowania kwasu lub zasady w obecności wskaźnika. Podczas miareczkowania przechodzi się zwykle od barwy jaśniejszej do ciemniejszej wskaźnika, np. od roztworu bezbarwnego do różowego w przypadku fenoloftaleiny i od żółtej do czerwonej w przypadku oranżu metylowego. Aby stwierdzić wzrokowo z wystarczającą pewnością zmianę barwy wskaźnika, trzeba zazwyczaj, by 20% wskaźnika przeszło w postać tautomeryczną, a więc jeżeli w roztworze alkalicznym wskaźnik ma

barwę ciemniejszą, to z prostego równania Hendersona (por. str. 459) wynika, że

$$pH = pk_M = pk_{In} + \lg\frac{20}{80} \quad pk_{In} - 0{,}6.$$

To przybliżone równanie zawierające wykładnik miareczkowania i pk_{In} stosuje się do fenoloftaleiny i do wielu wskaźników sulfoftaleinowych, wprowadzonych do analizy przez C l a r k a i L u b s a (patrz tabl. 64, str. 429). Jeżeli barwa ciemniejsza występuje w roztworze kwaśnym, jak to ma miejsce w przypadku oranżu metylowego i czerwieni metylowej, można wtedy zastosować następującą przybliżoną zależność:

$$pH = pk_M = pk_{In} + \lg\frac{80}{20} = pk_{In} + 0{,}6.$$

W tablicy 72 podano oznaczone doświadczalnie wykładniki miareczkowania oraz informacje praktyczne dotyczące szeregu wskaźników, które mogą być używane w miareczkowaniu kwasów i zasad. Wskaźniki te obejmują zakres zmiany *pH* od 4 do 10, ponieważ poza tym obszarem rzadko używa się wskaźników.

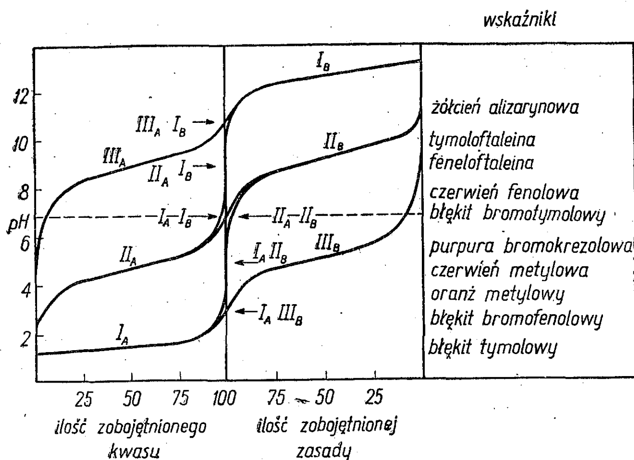
T a b l i c a 72

Wykładniki miareczkowania częściej używanych wskaźników

Wskaźnik	pk_M	Zabarwienie w punkcie końcowym miareczkowania
Błękit bromofenolowy	4	Purpurowozielone
Oranż metylowy	4	Pomarańczowe
Czerwień metylowa	5	Żółtoczerwone
Purpura bromokrezolowa	6	Purpurowozielone
Błękit bromotymolowy	6,8	Zielone
Czerwień fenolowa	7,5	Różowoczerwone
Czerwień krezolowa	8	Czerwone
Błękit tymolowy	8,8	Niebieskofioletowe
Fenoloftaleina	9	Bladoróżowe
Tymoloftaleina	10	Bladoniebieskie

Aby można było zastosować dany wskaźnik do określonego miareczkowania kwasowo-zasadowego, jego wykładnik powinien odpowiadać wartości *pH* w najsilniej przegiętej części krzywej wyrażającej zmianę *pH* podczas zobojętniania. Gdy zbliża się punkt końcowy, *pH* ulega nagłej zmianie i dobrze dobrany wskaźnik powinien gwałtownie zmienić barwę. Wybór wskaźnika może być znacznie ułatwiony za pomocą ry-

sunku 104, na którym podano krzywe zmiany *pH* podczas zobojętniania szeregu kwasów i zasad o różnej mocy; z prawej strony rysunku wymieniono wskaźniki ułożone na poziomie wartości *pH*, odpowiadających wykładnikom miareczkowania odpowiednich wskaźników. Położenie



104. Krzywe zobojętniania dla różnych kwasów i zasad.

punktów równoważnikowych odnoszących się do różnych rodzajów reakcji zobojętniania zaznaczono strzałkami. Krzywe I_A, II_A i III_A wskazują odpowiednio zmianę *pH* podczas zobojętniania 0,1n roztworów mocnego kwasu, zwykłego słabego kwasu ($k_a = 10^{-5}$) i bardzo słabego kwasu ($k_a = 10^{-9}$). Krzywe I_B, II_B i III_B odpowiadają kolejno 0,1n roztworom mocnej zasady, zwyczajnej słabej zasady ($k_b = 10^{-5}$) i bardzo słabej zasady ($k_b = 10^{-9}$). Łącząc odpowiednie krzywe można otrzymać całą krzywą miareczkowania dla danego kwasu i zasady.

Podczas miareczkowania 0,1n roztworu mocnego kwasu 0,1n roztworem mocnej zasady (krzywa I_A — I_B) *pH* roztworu ulega gwałtownej zmianie w zakresie od 4 do 10 w obszarze bardzo bliskim (± 0,1%) punktu równoważnikowego (patrz tabl. 69). Dowolny wskaźnik wykazujący zmianę barwy w tym zakresie *pH* może służyć do oznaczenia punktu końcowego miareczkowania. Można zatem stosować i fenoloftaleinę o $pk_M = 9$, i oranż metylowy o $pk_M = 4$, przy czym oba wskaźniki dają w danym przypadku wyniki prawie identyczne. W przypadku roztworów 0,01n *pH* zmienia się w punkcie równoważnikowym mniej ostro, w zakresie od 5 do 9. Oranż metylowy zatem zmieni swą barwę jeszcze przed osiągnięciem punktu końcowego miareczkowania, na skutek czego wyniki miareczkowania będą nieco niższe. Jeżeli miareczkuje się mocną zasadą 0,1n roztwór kwasu, którego $k_a = 10^{-5}$, to w punkcie równo-

ważnikowym pH jest równe 9 i zachodzi dość znaczny wzrost pH od 8 do 10 (krzywa $II_A - I_B$). Spośród często stosowanych wskaźników odpowiednia w tym przypadku jest jedynie fenoloftaleina. Można stosować również rzadziej używane wskaźniki, jak krezoloftaleina i błękit tymolowy (druga zmiana barwy). Wskaźniki o wykładniku miareczkowania mniejszym od 8 w tym przypadku już się nie nadają. Podczas miareczkowania 0,1n zasady o k_b równym 10^{-5} punkt równoważnikowy odpowiada $pH = 5$ i szybka zmiana potencjału następuje w zakresie wartości pH od 4 do 6 (krzywa $I_A - II_B$). Do takiego miareczkowania stosuje się często oranż metylowy (np. podczas miareczkowania roztworu amoniaku kwasem solnym), lecz wyniki otrzymywane na tej drodze nie mogą być zbyt dokładne, szczególnie w przypadku roztworów o stężeniu mniejszym od 0,1n. Lepszym wskaźnikiem do miareczkowania zasady o stałej dysocjacji równej 10^{-5} jest czerwień metylowa.

Aby uzyskać wyraźną zmianę barwy wskaźnika w punkcie końcowym, na odpowiedniej krzywej zmiany pH powinien występować ostry wzrost. Jeżeli wzrost ten nie jest zupełnie pionowy, to pH zmienia się powoli i wskaźnik wykazuje stopniowe przejście od jednej barwy do drugiej. Nawet w przypadku poprawnego wyboru wskaźnika w warunkach tych nie można stwierdzić z jakąkolwiek dokładnością końca miareczkowania. Ogólnie biorąc, warunek konieczny dla dokładnego oznaczenia końca miareczkowania potencjometrycznego, a mianowicie, aby ck_a i ck_b były większe od 10^{-8}, stosuje się również i do miareczkowania ze wskaźnikiem. Jeżeli ck jest mniejsze od tej wartości, można otrzymywać wyniki błędne. Wyniki dokładniejsze otrzymuje się, gdy zastosuje się odpowiedni wskaźnik i miareczkowanie prowadzi się do wartości pH odpowiadającej teoretycznemu punktowi równoważnikowemu, porównując wtedy zabarwienie roztworu z barwą soli, która powstaje przy końcu miareczkowania, pod warunkiem, że ten roztwór soli zawiera tę samą ilość wskaźnika. Metodę tę można zastosować do miareczkowania bardzo słabego kwasu lub zasady (krzywe $III_A - I_B$ i $I_A - III_B$) oraz umiarkowanie słabego kwasu słabą zasadą (krzywa $II_A - II_B$). W żadnym z tych przypadków nie następuje wyraźna zmiana pH w punkcie równoważnikowym.

Na podstawie podanych rozważań reakcje podwójnej wymiany można traktować jako reakcje zobojętniania. Jeżeli wypierany kwas lub zasada są słabe, tj. jeżeli k_a lub k_b są równe około 10^{-5}, to reakcja badana jest równoważna zobojętnianiu bardzo słabej zasady lub kwasu o k_a lub k_b równych 10^{-9}. W roztworze wodnym żaden wskaźnik nie daje w tym przypadku wyraźnej zmiany barwy przy końcu miareczkowania; można to jednak osiągnąć w roztworze alkoholowym (por. str. 465). Jeżeli

wypierany kwas lub zasada są bardzo słabe, jak np. kwas węglowy w przypadku węglanu lub kwas borowy w przypadku boranu, to w punkcie równoważnikowym obserwuje się na krzywej zmiany pH ostre przegięcie, które można stwierdzić zupełnie dokładnie za pomocą wskaźnika.

Zagadnienie wykrycia różnych punktów równoważnikowych w mieszaninie kwasów o różnych stężeniach lub w roztworze kwasu wielozasadowego nie różni się zasadniczo od zagadnienia analogicznego, rozpatrzonego na str. 477 w związku z miareczkowaniem potencjometrycznym i nie wymaga dalszego wyjaśnienia. Jeżeli zachowane są warunki konieczne do dokładnego oznaczenia punktu równoważnikowego, to należy użyć wskaźnika o wartości pk_{In} bliskiej pH odpowiedniego szukanego punktu równoważnikowego.

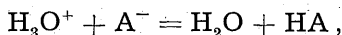
Roztwory buforowe. Z analizy krzywych zmiany pH podczas zobojętniania wynika, że istnieją pewne roztwory, wykazujące znaczną zmianę pH już po dodaniu niewielkich ilości kwasu lub zasady. Istnieją również i inne roztwory, w których w takich samych warunkach pH zmienia się tylko bardzo nieznacznie. Układ tego ostatniego typu składa się zwykle z mieszaniny w przybliżeniu podobnych ilości sprzężonego słabego kwasu i zasady; nosi on nazwę *roztworu buforowego*. Przeciwdziałanie roztworu zmianom stężenia jonów wodorowych podczas dodawania kwasu lub zasady nosi nazwę *działania buforowego*. Wielkość tego działania buforowego danego roztworu jest określona przez *pojemność buforową* [9], której miarą jest ilość mocnej zasady, potrzebna do zmiany pH roztworu o jednostkę

$$\text{pojemność buforowa } (\beta) \equiv \frac{db}{d\,(pH)}.$$

Dane o wielkości pojemności buforowej dowolnego układu kwasowo-zasadowego można uzyskać bezpośrednio z krzywej zmiany pH podczas zobojętniania. Jeżeli krzywa jest płaska, to oczywiście $\frac{d(pH)}{db}$ jest małe i pojemność buforowa, odwrotnie proporcjonalna do nachylenia krzywej, jest duża. Przeanalizowanie przebiegu krzywych I_A i I_B na rysunku 104 wykazuje, że w obszarze małych lub dużych wartości pH stosunkowo stężone roztwory mocnego kwasu lub mocnej zasady są roztworami buforowymi. Roztwór samego słabego kwasu lub samej słabej zasady nie jest dobrym buforem, lecz jeżeli dodamy do niego znaczną ilość soli, tzn. przesuniemy się ku środkowej części poszczególnych krzywych zobojętniania II_A, III_A, II_B lub III_B, to pojemność buforowa układu staje się znaczna. Podczas zbliżania się do punktu równoważnikowego pH ulega

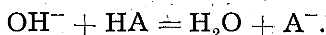
szybkiej zmianie, a więc pojemność buforowa roztworu soli jest w tym obszarze mała. Jeżeli kwas lub zasada są bardzo słabe lub umiarkowanie słabe, to nachylenie krzywej *pH* w punkcie równoważnikowym nie jest zbyt duże i odpowiednie sole mają dość dużą pojemność buforową.

Działanie buforowe roztworu słabego kwasu (HA) i jego soli (A^-), tj. sprzężonej z nim zasady, tłumaczy się tym, że dodawane jony wodorowe są „zobojętniane" przez aniony soli, działającej jako zasada



$$H_3O^+ + A^- = H_2O + HA\,,$$

podczas gdy dodawane jony wodorotlenowe są usuwane w reakcji zobojętniania



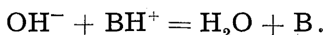
$$OH^- + HA = H_2O + A^-.$$

Zgodnie z równaniem Hendersona, *pH* roztworu jest określane przez wielkość logarytmu stosunku stężeń soli i kwasu. Jeżeli ułamek ten jest rzędu jedności, to nie ulega on znacznym zmianom podczas usuwania A^- lub HA wskutek którejkolwiek z podanych wyżej reakcji zobojętniania; wpływa to więc w małym stopniu na logarytm danego stosunku. *pH* układu ulega zatem nieznacznym zmianom i układ wykazuje działanie buforowe. Jeżeli bufor składa się ze słabej zasady (B) i jej soli, a mianowicie sprzężonego z zasadą kwasu (BH^+), to odpowiednie reakcje zobojętniania są następujące:



$$H_3O^+ + B = H_2O + BH^+$$

i



$$OH^- + BH^+ = H_2O + B\,.$$

W tym przypadku wielkość *pH* zależy od logarytmu stosunku B do BH^+, który ulega nieznacznym zmianom, jeżeli bufor zawiera słabą zasadę i jej sól mniej więcej w ilościach równoważnych.

Zgodnie z rozumowaniem podanym na str. 380 początkowe stężenie kwasu, wynoszące a moli na litr, jest zawsze równe sumie stężeń HA i A^-, a więc

$$a = c_{HA} + c_{A^-} \qquad (73)$$

i zgodnie z warunkiem elektroobojętności roztworu

$$b + c_{H^+} = c_{A^-} + c_{OH^-}\,, \qquad (74)$$

gdzie b oznacza stężenie zasady dodanej do danej chwili*.

Ponieważ sól MA jest całkowicie zdysocjowana, więc w równaniu (74)

---

* Patrz przyp. red. wydania rosyjskiego na str. 455.

stężenie jonów M^+, c_{M^+}, jest zastąpione przez b. Jeżeli oznaczymy, jak zwykle, funkcję dysocjacji kwasu przez k_a

$$k_a = \frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}}$$

i podstawimy wartość $c_{HA} = a - c_{A^-}$ z równania (73), to otrzymamy

$$c_{A^-} = \frac{ak_a}{k_a + c_{H^+}}.$$

Podstawienie tego wzoru na miejsce c_{A^-} oraz wyrażenia $\frac{k_w}{c_{H^+}}$ na miejsce c_{OH^-} w równaniu (74) prowadzi do następującej zależności:

$$b = \frac{ak_a}{k_a + c_{H^+}} - c_{H^+} + \frac{k_w}{c_{H^+}}.$$

Ponieważ pH definiuje się tu jako $-\lg c_{H^+}$, więc po zróżniczkowaniu tego równania względem pH otrzymamy pojemność buforową układu

$$\beta = \frac{db}{d(pH)} = 2{,}303\left[\frac{ak_a \cdot c_{H^+}}{(k_a + c_{H^+})^2} + c_{H^+} + \frac{k_w}{c_{H^+}}\right]. \qquad (75)$$

W obszarze efektywnego działania buforowego o pojemności decyduje całkowicie pierwszy składnik wyrażenia w nawiasach; dlatego po opuszczeniu pozostałych składników otrzymamy

$$\beta = 2{,}303a\frac{k_a \cdot c_{H^+}}{(k_a + c_{H^+})^2}. \qquad (76)$$

Wielkość a oznacza całkowite stężenie wolnego kwasu i soli, a więc pojemność buforowa jest proporcjonalna do całkowitego stężenia roztworu.

Dla znalezienia wartości pH, przy której β ma wielkość maksymalną, wyrażenie to należy zróżniczkować względem pH i wynik przyrównać do zera

$$\frac{d^2b}{d(pH)^2} = (2{,}303)^2 ak_a\left[\frac{2c_{H^+}^2}{(k_a + c_{H^+})^3} - \frac{c_{H^+}}{(k_a + c_{H^+})^2}\right] = 0,$$

skąd

$$k_a = c_{H^+}. \qquad (77)$$

Pojemność buforowa jest więc największa, gdy stężenie jonów wodorowych roztworu buforowego jest równe stałej dysocjacji kwasu. Warunek ten, tj. równość pH i pk_a, osiąga się, gdy roztwór zawiera równoważne ilości kwasu i jego soli. Układ taki, odpowiadający środkowej

części krzywej zobojętniania kwasu, ma maksymalną pojemność buforową. Rzeczywistą wartość β w tym punkcie można obliczyć podstawiając warunek wyrażony równaniem (77) do równania (76)

$$\beta_{max} = \frac{2{,}303}{4} a. \qquad (78)$$

Pojemność buforowa nie zależy więc do stałej dysocjacji. Zupełnie analogiczne wyniki można otrzymać również i dla układów buforowych, składających się ze słabych zasad i ich soli, przy czym układy te wygodniej jest traktować jako składające się z kationu-kwasu (BH^+) i sprzężonej z nim zasady (B). Wyprowadzone równania stosują się wtedy ściśle i w tym przypadku. Stała dysocjacji k_a odpowiada kwasowi BH^+ i jest równa $\frac{k_w}{k_b}$, gdzie k_b oznacza stałą dysocjacji zasady B.

Pojemność buforowa wody. Zgodnie z równaniem (77), podczas dodawania mocnej zasady o stężeniu b do wody lub do roztworu zawierającego mocny kwas HA, warunek elektroobojętności jest następujący:

$$b = c_{A^-} - c_{H^+} + c_{OH^-} = c_{A^-} - c_{H^+} + \frac{k_w}{c_{H^+}};$$

różniczkując względem pH, tj. względem $-\lg c_{H^+}$, otrzymujemy pojemność buforową wody β_{H_2O}

$$\beta_{H_2O} = \frac{db}{d(pH)} = 2{,}303\left(c_{H^+} + \frac{k_w}{c_{H^+}}\right) = 2{,}303\,(c_{H^+} + c_{OH^-}). \qquad (79)$$

Należy zauważyć, że dalsze dodawanie zasady nie wpływa na stężenie A^- i dlatego jej pochodna względem pH jest równa zeru. Pojemność buforowa wody, wyrażona równaniem (79) w zakresie wartości pH od 2,4 do 11,6, jest bardzo mała, lecz w bardziej kwaśnym lub bardziej alkalicznym roztworze pojemność buforowa „wody" jest dość znaczna. Wniosek ten jest zgodny z faktem, że krzywa pH w początkowym stadium zobojętniania mocnego kwasu lub zasady jest dosyć pozioma.

Przyrządzanie roztworów buforowych. Zgodnie z równaniem (77) pojemność buforowa danego układu kwasowo-zasadowego ma wartość maksymalną w przypadku równoważnych ilości kwasu i soli; stężenie jonów wodorowych wynosi wtedy k_a i pH jest równe pk_a. Jeżeli stosunek ilości kwasu do ilości soli rośnie lub maleje dziesięciokrotnie, tj. wynosi 10 : 1 lub 1 : 10, to stężenie jonów wodorowych wynosi odpowiednio $10k_a$

lub $0,1k_a$ i pH jest równe odpowiednio $pk_a - 1$ lub $pk_a + 1$. Jeżeli te wartości c_{H^+} podstawić do równania (76), to pojemność buforowa wyniesie

$$\beta = \frac{2,303}{12,1} a, \tag{80}$$

tj. β stanie się równe jedynie $\frac{1}{3}$ maksymalnej pojemności buforowej. Jeżeli wartość pH leży w obszarze od $pk_a - 1$ do $pk_a + 1$, to pojemność buforowa ma znaczną wartość, lecz na zewnątrz tego obszaru spada ona silnie, aż do stosunkowo nieznacznej wartości. Dany układ buforowy kwasowo-zasadowy wykazuje więc znaczne działanie buforowe w obszarze jednostki pH po obu stronach wartości pk_a kwasu. W celu ujęcia całego zakresu zmian pH między obszarem mocnych kwasów i mocnych zasad, np. od 2,4 do 11,6, należy dysponować szeregiem słabych kwasów, których wartości pk_a różnią się między sobą nie więcej niż o 2 jednostki.

W celu przyrządzenia roztworu buforowego o danej wartości pH należy przede wszystkim wybrać kwas o pk_a możliwie najbliższym żądanej wartości pH, aby otrzymać maksymalną pojemność buforową. Konieczny stosunek ilości kwasu do ilości soli można wyliczyć z uproszczonego równania Hendersona

$$pH = pk_a + \lg \frac{\text{sól}}{\text{kwas}},$$

gdy wartość pH leży w obszarze od 4 do 10. Jeżeli żądana wartość pH jest mniejsza od 4 lub większa od 10, to należy zastosować odpowiednią postać równania (40), w którym B jest zdefiniowane równaniem (42). Roztwór buforowy sporządza się czasami z dwu soli odpowiadających różnym stopniom zobojętnienia kwasu wielozasadowego, np. NaH_2PO_4 i Na_2HPO_4. W tym przypadku sól pierwsza dostarcza kwasu $H_2PO_4^-$, a druga jest odpowiednią solą (tego kwasu) lub sprzężoną z nimi zasadą HPO_4^{--}.

Ze względu na znaczenie mieszanin buforowych dla różnego rodzaju badań naukowych opracowano szereg roztworów buforowych, których wartości pH oznaczono dokładnie doświadczalnie za pomocą elektrody wodorowej.

Kierując się wskazówkami dotyczącymi tych roztworów można szybko i dokładnie przygotować roztwory o dowolnej wartości pH. W tablicy 73 podano pewne zbadane roztwory i zakres ich stosowalności [10]. Dokładniejsze dane można znaleźć w pracach poświęconych temu zagadnieniu oraz w specjalnych monografiach.

Każdy układ buforowy ma na ogół ograniczony zakres stosowalności, nie przekraczający 2 jednostek pH, jednak przyrządzając odpo-

Tablica 73

Roztwory buforowe

Skład	Obszar *pH*	Skład	Obszar *pH*
Kwas solny i chlorek potasowy	1,0 — 2,2	Fosforan jednopotasowy i wodorotlenek sodowy	5,8 — 8,0
Glicyna i kwas solny .	1,0 — 3,7	Kwas borowy i boraks	6,8 — 9,2
Kwaśny ftalan potasowy i kwas solny . .	2,2 — 3,8	Kwas dwuetylobarbiturowy i jego sól sodowa	7,0 — 9,2
Fenylooctan sodowy i kwas fenylooctowy .	3,2 — 4,9	Boraks i kwas solny .	7,6 — 9,2
Kwas bursztynowy i boraks	3,0 — 5,8	Kwas borowy i wodorotlenek sodowy . . .	7,8 — 10,0
Kwas octowy i octan sodowy	3,7 — 5,6	Glicyna i wodorotlenek sodowy	8,2 — 10,1
Kwaśny ftalan potasowy i wodorotlenek sodowy	4,0 — 6,2	Boraks i wodorotlenek sodowy	9,2 — 11,0
Cytrynian dwusodowy i wodorotlenek sodowy	5,0 — 6,3	Fosforan dwusodowy i wodorotlenek sodowy	11,0 — 12,0

wiednie mieszaniny takich kwasów i kwaśnych soli, których wartości pk_a różnią się od siebie o 2 jednostki lub mniej, można otrzymać również *uniwersalną mieszaninę buforową*. Przez dodawanie do niej określonej uprzednio ilości zasady można otrzymać roztwór buforowy o dowolnym *pH* w zakresie od 2 do 12. Jako przykład takiej mieszaniny może służyć układ utworzony z fosforanu jednopotasowego i kwasów cytrynowego, dwuetylobarbiturowego (weronal) i borowego. Układ ten składa się w rzeczywistości z siedmiu kwasów, których wykładniki stałych dysocjacji podano dalej.

	Kwas cytrynowy			$H_2PO_4^-$	Weronal	Kwas borowy	HPO_4^{--}
	1 stopień	2 stopień	3 stopień				
pk_a	3,06	4,74	5,40	7,21	7,43	9,24	12,32

Z wyjątkiem dwu ostatnich kwasów sąsiednie wartości pk_a różnią się o mniej niż 2 jednostki i układ, odpowiednio zobojętniony, ma znaczną pojemność buforową w obszarze *pH* od 2 do 12.

Wpływ siły jonowej. Dotychczas nie uwzględnialiśmy w równaniu Hendersona wyrazu zawierającego współczynniki aktywności i dlatego otrzymane wyniki należy uważać za odnoszące się tylko do roztworów rozcieńczonych. Wartości *pH* podane w literaturze dla określonych roztworów buforowych są słuszne tylko dla układów o dokładnie tych samych wartościach stężeń, jak użyte w pomiarach. Jeżeli jednak roztwór rozcieńczono lub jeżeli dodano doń soli obojętnej, to *pH* roztworu ulegnie zmianie na skutek zmiany współczynników aktywności, których nie uwzględniono w uproszczonym równaniu Hendersona. Aby uwzględnić zmianę siły jonowej ośrodka i towarzyszącą jej zmianę współczynników aktywności, wygodnie jest używać równania Hendersona w jego pełnej postaci ze współczynnikami aktywności, wyrażonymi jako funkcja siły jonowej za pomocą równania Debye'a — Hückela. Jak stwierdzono na str. 383, można to napisać w sposób następujący:

$$pH = pK_n + \lg \frac{B}{a - B} - (2n - 1) A \sqrt{\mu} + C\mu, \qquad (81)$$

gdzie pK_n oznacza wykładnik n-tego stopnia jonizacji kwasu, a B ma tę samą wartość co poprzednio [patrz równanie (44)]. Jeżeli wartość *pH* leży między 4 i 10, to można, jak na str. 458, zastąpić ułamek $\frac{B}{a - B}$ stosunkiem stężeń „soli" i „kwasu". Dla kwasu jednozasadowego, np. octowego lub borowego*, n jest równe jedności i równanie (81) przechodzi w równanie (41); jeśli jednak kwas jest wielozasadowy, to otrzymuje się nieco inny wynik. Jeżeli bufor składa się np. z KH_2PO_4 i Na_2HPO_4, to stężenie „kwasu" $H_2PO_4^-$ można przyjąć za równe stężeżeniu KH_2PO_4, a stężenie jego „soli" za równe stężeniu Na_2HPO_4. Stała dysocjacji kwasu $H_2PO_4^-$ jest równa stałej dysocjacji dla drugiego stopnia dysocjacji kwasu fosforowego, a mianowicie K_2, a $n = 2$. W tym szczególnym przypadku zatem równanie (81) przybierze następującą postać:

$$pH = pK_2 + \lg \frac{[Na_2HPO_4]}{[KH_2PO_4]} - 3A \sqrt{\mu} + C\mu.$$

Wartość A jest równa, jak wiadomo, 0,509 w temperaturze 25°C (patrz str. 178), a wartość C oznacza się doświadczalnie. W tym celu należy wykonać dwa lub więcej pomiarów *pH* w roztworach wykazują-

---

* Tylko pierwszy wodór kwasu borowego H_3BO_3 ulega odszczepieniu i to w małym stopniu $K = \frac{[H^+][H_2BO_3^-]}{[H_3BO_3]} = 5{,}8 \cdot 10^{-10}$. Dlatego można praktycznie rozpatrywać kwas borowy jako jednozasadowy (przyp. red. wydania rosyjskiego).

cych stały stosunek stężeń „kwasu" i „soli" oraz wykazujących różne wartości siły jonowej. Gdy C jest znane, można zastosować wzór interpolacyjny, pozwalający na obliczenie pH dla dowolnej wartości siły jonowej [11].

Jak wynika z równania (81), wpływ siły jonowej jest tym większy, im wyższa jest zasadowość kwasu, wchodzącego w skład roztworu buforowego.

Wpływ zmiany siły jonowej roztworu buforowego o stałym składzie można wyrazić ilościowo przez zróżniczkowanie równania (81) względem $\sqrt{\mu}$

$$\frac{d(pH)}{d\sqrt{\mu}} = -(2n-1)A + 2C\sqrt{\mu}.$$

Wynika stąd, że zmiana siły jonowej, warunkowana zmianą stężenia roztworu buforowego lub dodaniem soli obojętnej, wywołuje tym silniejszą zmianę pH, im większe jest n, tj. im wyższy jest stopień dysocjacji kwasu, którego sól wchodzi w skład mieszaniny buforowej. W zależności od warunków zmiana pH może mieć wartość dodatnią lub ujemną [12].

Zadania

1. Obliczyć stopień hydrolizy i pH: a) 0,01n mrówczanu sodowego, b) 0,1n fenolanu sodowego, c) 1n chlorku amonowego i d) 0,01n chlorowodorku aniliny w temperaturze 25°C. Do obliczeń należy przyjąć następujące wartości stałych dysocjacji: kwasu mrówkowego $1{,}77 \cdot 10^{-4}$, fenolu $1{,}20 \cdot 10^{-10}$, amoniaku $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ i aniliny $4{,}00 \cdot 10^{-10}$.

2. Jaka ilość soli powstaje po zmieszaniu równoważnych ilości aniliny i fenolu w roztworze wodnym? Jakie będzie pH powstałej mieszaniny?

3. Stwierdzono, że w temperaturze 25°C pH 0,046n roztworu soli potasowej słabego kwasu jednozasadowego wynosi 9,07; obliczyć stałą hydrolizy i stopień hydrolizy soli w tym roztworze oraz stałą dysocjacji kwasu.

4. Williams i Soper [13] stwierdzili, że jeśli w temperaturze 25°C 1 l roztworu wodnego, zawierającego 0,03086 mola o-nitroaniliny i 0,05040 mola chlorowodoru, wytrząsać do ustalenia się równowagi z 60 ml heptanu, to 50 ml warstwy heptanu będzie zawierało 0,0989 g wolnej zasady. Współczynnik podziału o-nitroaniliny między heptan i wodę wynosi 1,790. Oznaczyć stałą hydrolizy chlorowodorku aminy.

5. Według danych otrzymanych przez Kameyamę [14] przewodnictwo równoważnikowe 0,025n roztworu wodorotlenku sodowego wynosi 228,4 Ω^{-1}cm^2. Podczas dodawania do tego roztworu różnych ilości cyjanamidu otrzymano następujące wartości przewodnictw równoważnikowych (stosunek liczby moli cyjanamidu do liczby moli wodorotlenku sodowego oznaczono przez x):

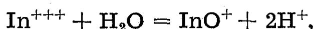
x	1,0	1,5	2,0	4,0
Λ	105,8	94,4	94,1	93,3

Obliczyć stałą hydrolizy cyjanamidu sodowego $NaHCN_2$.

6. Hattox i De Vries [15] stwierdzili, że w temperaturze 25°C aktywności jonu wodorowego w roztworach siarczanu indowego $In_2(SO_4)_3$, o różnych molarnościach (m), mają wartości następujące:

$m \cdot 10^2$	9,99	5,26	2,81	1,58	1,00
pH	2,01	2,20	2,36	2,57	2,69

Znaleźć wartości stałych hydrolizy następujących dwu reakcji:



$$In^{+++} + H_2O = InO^+ + 2H^+,$$



$$In^{+++} + H_2O = In(OH)^{++} + H^+$$

i na podstawie otrzymanych wyników określić, która z reakcji jest bardziej prawdopodobna. Należy uwzględnić aktywność jonów stosując równanie Debye'a—Hückela w formie przybliżonej

$$\lg f_i = -\frac{0{,}5\, z_i^2 \sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}.$$

7. Roztwór kwaśnego ftalanu potasowego o stężeniu molowym 0,05 wykazuje $pH = 4{,}00$; stała dysocjacji pierwszego stopnia kwasu ftalowego wynosi $1{,}3 \cdot 10^{-3}$; jaką wartość ma pk_2 tego kwasu?

8. Wykreślić krzywe zmiany pH podczas zobojętniania mocną zasadą: a) 0,1n roztworu kwasu mrówkowego i b) 0,1n roztworu fenolu. Wartości stałych dysocjacji przyjąć z zadania 1.

9. Wykreślić krzywe zmiany pH podczas zobojętniania mieszanin: a) 1n kwasu solnego i 0,1n kwasu octowego i b) 0,01n kwasu solnego i 0,1n kwasu octowego. Czy można oznaczyć miareczkowo ilości każdego kwasu osobno?

10. Nakreślić całą krzywą zmian pH podczas zobojętniania 0,1m roztworu kwasu cytrynowego (na podstawie danych ze str. 487). W jakim obszarze pH częściowo zobojętniony kwas cytrynowy ma znaczną pojemność buforową?

11. Wykreślić krzywą zależności pojemności buforowej od pH dla mieszanin kwasu octowego i octanu sodowego o stężeniu całkowitym 0,2n. Wartości pojemności buforowej oznaczyć dla mieszanin zawierających 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 i 90% octanu sodowego, a dla obliczenia pH posłużyć się przybliżonym równaniem Hendersona. Nanieść krzywą pojemności buforowej dla wody na wykres krzywej dla kwasu octowego przy wartościach pH równych 1, 2, 3, 4.

12. Na podstawie krzywej pojemności buforowej układu kwas octowy-octan, otrzymanej w zadaniu 11, wykreślić przybliżoną krzywą pojemności buforowej uniwersalnej mieszaniny buforowej, opisanej na str. 488 dla obszaru pH od 2 do 13. Można tu przyjąć, że całkowite stężenie kwasu i soli jest stałe i wynosi 0,2m.

13. Należy przyrządzić roztwór buforowy o pH równym 4,50 i pojemności buforowej 0,18 gramorównoważnika na jednostkę pH. Jakie ilości kwasu fenylooctowego ($pK_a = 4{,}31$) i wodorotlenku sodowego należy odważyć w celu przyrządzenia takiego roztworu?

Literatura

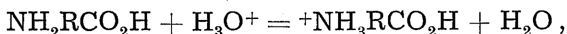
1. Griffith, *Trans. Faraday Soc.* **17**, 525 (1922).
2. Bredig, *Z. physik. Chem.* **13**, 213, 221 (1894); Kanolt, *J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1402 (1907); Noyes, Sosman, Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **32**, 159 (1910); Kameyama, *Trans. Electrochem. Soc.* **40**, 131 (1921); Gulezian, Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3151 (1932).

3. Farmer, *J. Chem. Soc.* **79**, 863 (1901); Farmer, Warth, *J. Chem. Soc.* **85**, 1713 (1904); Williams, Soper, *J. Chem. Soc.* 2469 (1930).
4. Worley i in., *J. Chem. Soc.* **111**, 1057 (1917); *Trans. Faraday Soc.* **20**, 502 (1925); Britton, Dodd, *J. Chem. Soc.* 2332 (1931).
5. Hall, Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 2367 (1928); Hall, *Chem. Revs.* **8**, 191 (1931); Nadeau, Branchen, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1363 (1935).
6. Michaelis, Hydrogen Ion Concentration, 1926, str. 55.
7. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **32**, 815 (1910); Tizard, Boeree, *J. Chem. Soc.* **121**, 132 (1922); Kolthoff, Furman, Indicators, 1926, str. 121.
8. Kolthoff, Furman, Indicators, 1926, rozdział IV.
9. Van Slyke, *J. Biol. Chem.* **52**, 525 (1922); Kilpi, *Z. physikal. Chem.* **173**, 223 (1935).
10. Clark, The Determination of Hydrogen Ions, 1928, rozdział IX; Britton, „Hydrogen Ions", 1932, rozdział XI; Kolthoff, Rosenblum, Acid-Base Indicators, 1937, rozdział VIII.
11. Cohn i in., *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 173 (1927); **50**, 696 (1928); Green, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 2331 (1933).
12. Morton, *J. Chem. Soc.* 1401 (1928); Kolthoff, Rosenblum, Acid-Base Indicators, 1937, str. 269.
13. Williams, Soper, *J. Chem. Soc.* 2469 (1930).
14. Kameyama, *Trans. Electrochem. Soc.* **40**, 131 (1921).
15. Hattox, De Vries, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 2126 (1936).

ROZDZIAŁ XII

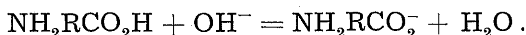
ELEKTROLITY AMFOTERYCZNE

Jony dwubiegunowe. Termin „amfoteryczny" stosuje się do substancji, które mogą wykazywać własności zarówno kwasowe, jak i zasadowe. Do tego typu substancji należy więc zaliczyć wodę, alkohole i inne rozpuszczalniki amfiprotonowe (patrz str. 362) oraz szereg wodorotlenków metali, np. wodorotlenek ołowiawy i glinowy. We wszystkich tych związkach własności kwasowe i zasadowe zależą z reguły od tej samej grupy —OH. W rozdziale tym omówimy jednak tylko takie *elektrolity amfoteryczne,* czyli *amfolity,* które mają w cząsteczce osobno grupy kwasową i zasadową. Najlepiej znanym przykładem amfolitów tego typu są aminokwasy o ogólnym wzorze NH_2RCO_2H. Jeszcze stosunkowo niedawno uważano, że aminokwasy w stanie obojętnym mają budowę, której odpowiada powyższy wzór i przyjmowano, że dodawanie kwasu prowadzi do zobojętnienia grupy $—NH_2$



$$NH_2RCO_2H + H_3O^+ = {}^+NH_3RCO_2H + H_2O\,,$$

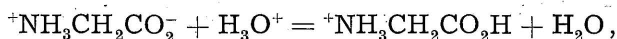
a mocna zasada reaguje z grupą $—CO_2H$



$$NH_2RCO_2H + OH^- = NH_2RCO_2^- + H_2O\,.$$

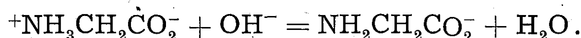
Już dawno stwierdzono, że roztwór aminokwasu może zawierać oprócz pozbawionych naboju cząsteczek NH_2RCO_3H również i cząsteczki niosące po 2 naboje różnego znaku, a mianowicie na jednym końcu nabój dodatni, a na drugim — ujemny, tworząc w ten sposób układ obojętny elektrycznie ${}^+NH_3RCO_2^-$. Cząsteczki takie nazywano rozmaicie: *jonami dwubiegunowymi, amfijonami, jonami amfolitycznymi, jonami hybrydowymi.* Istnienie jonów tego typu zakładał Küster jeszcze w 1897 r. w celu wyjaśnienia zachowania się oranżu metylowego, który w postaci obojętnej jest aminosulfokwasem. Mimo to, znaczenie tych jonów w związku z równowagą amfolityczną kwasów aminokarboksylowych nie zostało wyjaśnione. Ostatecznie Bjerrum [1] wysunął pogląd, że obojętne alifatyczne aminokwasy istnieją w roztworze prawie wyłącznie w postaci jonów dwubiegunowych i że reakcje z kwasami i za-

sadami są reakcjami innego typu niż podano wyżej. Na przykład roztwór glicyny $NH_2CH_2CO_2H$ można porównywać z roztworem octanu amonowego: jeżeli dodamy doń mocnego kwasu, to reagują głównie jony $CH_3CO_2^-$ i powstaje CH_3CO_2H, natomiast dodana mocna zasada reaguje z kwasowym jonem NH_4^+, przy czym powstaje NH_3. Dodatek mocnego kwasu do glicyny, składającej się przeważnie z jonów dwubiegunowych $^+NH_3CH_2CO_2^-$ prowadzi do reakcji



$$^+NH_3CH_2CO_2^- + H_3O^+ = {}^+NH_3CH_2CO_2H + H_2O,$$

natomiast reakcja z zasadą biegnie zgodnie z równaniem



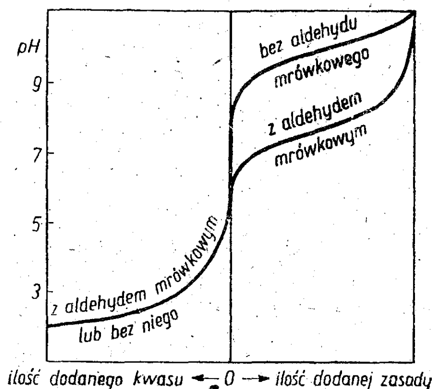
$$^+NH_3CH_2CO_2^- + OH^- = NH_2CH_2CO_2^- + H_2O.$$

Produkty reakcji są oczywiście takie same, jak i w poprzednim ujęciu, ponieważ nie ulega wątpliwości, że w kwaśnym roztworze aminokwas tworzy jony $^+NH_3CH_2CO_2H$, podczas gdy w roztworze alkalicznym powstają aniony $NH_2CH_2CO_2^-$. Należy jednak podkreślić, że grupy wykazujące własności kwasowe lub zasadowe są przeciwne niż grupy, którym te własności przypisywano we wcześniejszych poglądach na aminokwasy. Własności zasadowe amfolitu są powodowane przez grupę $—CO_2^-$, natomiast własności kwasowe warunkuje grupa $—NH_3^+$.

Dowody istnienia jonów dwubiegunowych. Istnieją przekonujące dowody, że w roztworach alifatycznych aminokwasów występują duże ilości jonów dwubiegunowych. Zgodnie z wcześniejszymi poglądami stałe dysocjacji grup $—NH_2$ i $—CO_2H$ równe od około 10^{-8} do 10^{-12} były bardzo małe. Trudno jest wytłumaczyć tak niskie wartości stałych dysocjacji przyjmując, że grupy dysocjujące mają podaną budowę. Wartości te jednak zupełnie nie dziwią, jeżeli odnoszą się one w rzeczywistości odpowiednio do sprzężonych grup $—NH_3^+$ i $—CO_2^-$. Jak wiadomo z rozdziałów poprzednich, kwasy typu jonu amonowego, np. RNH_3^+, i zasady anionowe, np. RCO_2^-, mają bardzo małe stałe dysocjacji. Zastąpienie wody ośrodkiem o znacznie niższej stałej dielektrycznej, np. alkoholem etylowym, nie powoduje znacznych zmian stałych dysocjacji kwasów kationowych i zasad anionowych, chociaż dla kwasów karboksylowych wartości te spadają znacznie, a dla amin w mniejszym stopniu (por. str. 391). Dlatego też znamienny jest fakt, że stałe dysocjacji kwasowej i zasadowej alifatycznych aminokwasów, oznaczane na drodze pomiaru *pH* podczas zobojętniania odpowiednio zasadą i kwasem (patrz rozdz. IX), są pozornie nieco większe w alkoholu etylowym niż w wodzie. Zobojętniane grupy nie mogą być oczywiście grupami $—CO_2H$ i $—NH_2$, lecz są przypuszczalnie odpowiednio grupami $—NH_3^+$ i $—CO_2^-$. Następnie, jeżeli obojętny aminokwas ma strukturę NH_2RCO .. to należy ocze-

kiwać, że stała dysocjacji zasadowej będzie prawie taka, jak i w przypadku odpowiedniego estru metylowego NH_2RCO_2Me*; w rzeczywistości stałe ich są zupełnie innego rzędu wielkości. Wynika stąd, że grupy zasadowe w aminokwasie i w estrze aminokwasu nie są przepuszczalnie identyczne.

Dodatek aldehydu mrówkowego do wodnego roztworu aminokwasu nie wywołuje zmiany na krzywej przedstawiającej *pH* podczas zobojętniania kwasem; natomiast podczas zobojętniania zasadą krzywa przesuwa się w kierunku odpowiadającym wzrostowi mocy kwasu, co widać na rysunku 105. Jak wiadomo, aldehyd mrówkowy reaguje z grupą aminową aminokwasu i, oczywiście, ta właśnie część cząsteczki jest zobojętniana zasadą. Częścią kwasową obojętnego elektrycznie amfolitu powinna być więc grupa $—NH_3^+$ [2].



105. Miareczkowanie aminokwasu w obecności aldehydu mrówkowego i bez niego.

Przekonującego dowodu istnienia jonów dwubiegunowych w aminokwasach alifatycznych dostarcza badanie ich widm Ramana; w widmach tych każda grupa lub, dokładniej, każdy typ wiązania wykazuje swą linię charakterystyczną. Stwierdzono, że obojętne aminokwasy nie dają linii charakterystycznych dla grupy karboksylowej w roztworze wodnym i wobec tego należy przyjąć, że obojętne aminokwasy nie zawierają tej grupy. Jeżeli do zwykłego kwasu karboksylowego, np. octowego, dodać zasady, to w widmie Ramana znika linia charakterystyczna grupy $—CO_2H$. Linia ta pojawia się w widmie roztworu aminokwasu, do którego dodano mocnego kwasu. Stanowi to rozstrzygający dowód twierdzenia, że zasadowe własności roztworu aminokwasu warunkowane są obecnością grupy $—CO_2^-$, która podczas dodawania kwasu ulega przemianie w grupę $—CO_2H$. Również i wolne aminy mają charakterystyczną linię, której nie ma w widmie alifatycznego aminokwasu. Linia ta jednak pojawia się, gdy alifatyczny aminokwas zobojętniać zasadą, co wskazuje, że reakcja zobojętnienia zachodzi z grupą $—NH_3^+$ [3].

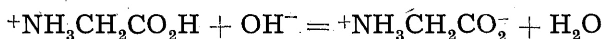
Szereg innych własności aminokwasów potwierdza istnienie w nich jonów dwubiegunowych: wysoka temperatura topnienia, niska roz-

* Me oznacza tu grupę metylową (przyp. red. wydania rosyjskiego).

puszczalność w alkoholu i acetonie, wzrost rozpuszczalności w obecności soli obojętnych. Wszystkie te własności występują u substancji zjonizowanych. Badania kryształów glicyny za pomocą dyfrakcji promieni rentgenowskich wykazały, że substancja ta w stanie krystalicznym ma strukturę $^{+}NH_3CH_2CO_2^-$. Duże wartości stałych dielektrycznych roztworów wodnych kwasów alifatycznych wskazują, że cząsteczki ich mają bardzo duże momenty dipolowe. Można to wytłumaczyć tylko obecnością wewnątrz cząsteczki jednowartościowych naboi przeciwnego znaku odległych od siebie o parę średnic atomowych, co powinno rzeczywiście zachodzić w przypadku jonów dwubiegunowych [4].

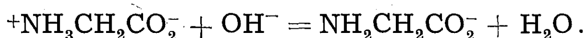
Należy zwrócić uwagę na fakt, że podane wyżej przesłanki dotyczą przede wszystkim aminokwasów alifatycznych. Wprawdzie aromatyczne kwasy aminosulfonowe istnieją przeważnie w postaci jonów dwubiegunowych, lecz kwasy aminobenzoesowe oraz aminofenole w roztworach wodnych składają się prawie wyłącznie z cząsteczek obojętnych, pozbawionych naboju. Własności tych substancji różnią się zupełnie od własności kwasów alifatycznych.

Stałe dysocjacji aminokwasów. Rozpatrując aminokwasy jako kwasy dwuzasadowe można osiągnąć znaczne uproszczenie zagadnienia. Rozważmy jako przykład chlorowodorek glicyny $Cl^- \cdot {}^{+}NH_3CH_2CO_2H$; podczas zobojętniania go mocną zasadą reakcja zachodzi w dwu etapach odpowiadających zasadniczo dwóm etapom zobojętniania kwasu dwuzasadowego, a mianowicie



$$^{+}NH_3CH_2CO_2H + OH^- = {}^{+}NH_3CH_2CO_2^- + H_2O$$

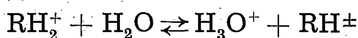
i



$$^{+}NH_3CH_2CO_2^- + OH^- = NH_2CH_2CO_2^- + H_2O\,.$$

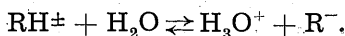
Grupami kwasowymi są tu $—CO_2H$ i $—NH_3^+$, a ponieważ pierwsza z nich jest niewątpliwie mocniejsza, więc ona właśnie najpierw ulegnie zobojętnieniu.

Należy zauważyć, że w pierwszym etapie powstaje tzw. postać obojętna aminokwasu, która wtedy jest prawie wyłącznie postacią dwubiegunową. Jeżeli jednak w ogólnym przypadku jon dwubiegunowy $^{+}NH_3RCO_2^-$ oznaczyć przez $RH^{\pm}$, jon dodatni, istniejący w roztworze kwaśnym $^{+}NH_3RCO_2H$ — przez RH_2^+, a jon ujemny występujący w roztworze alkalicznym $NH_2RCO_2^-$ — przez R^-, to oba etapy dysocjacji kwasu dwuzasadowego $^{+}NH_3RCO_2H$ można opisać w sposób następujący:



$$RH_2^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + RH^{\pm}$$

i

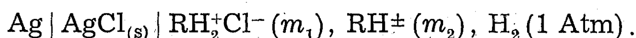


$$RH^{\pm} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + R^-.$$

Pierwszy etap dysocjacji kwasu $^{+}NH_3RCO_2H$ stanowi dysocjacja grupy karboksylowej, drugi — dysocjacja jonu amonowego. Stosując do tych równowag reakcyj jonizacji prawo działania mas otrzymamy stałe dysocjacji tych etapów reakcji

$$K_1 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{RH^\pm}}{a_{RH_2}} \quad i \quad K_2 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{R^-}}{a_{RH^\pm}}. \qquad (1)$$

Wartości tych stałych można określić na drodze pomiaru SEM ogniw galwanicznych bez potencjału dyfuzyjnego metodą podobną do opisanej w rozdziale IX [5]. W etapie pierwszym kwasem jest chlorowodorek $Cl^- \cdot {}^{+}NH_3RCO_2H$, tj. $RH_2^+Cl^-$, a odpowiednią „solą" jest postać elektrycznie obojętna $^{+}NH_3RCO_2^-$, tj $RH^\pm$, a zatem odpowiednie ogniwo bez potencjału dyfuzyjnego ma postać



$$Ag \mid AgCl_{(s)} \mid RH_2^+Cl^- (m_1),\ RH^\pm (m_2),\ H_2 (1\ Atm).$$

SEM tego ogniwa można przedstawić w następującej postaci:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}. \qquad (2)$$

Wprowadzając wartość K_1 z równania (1) otrzymamy

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{RH_2^+} \cdot a_{Cl^-}}{a_{RH^\pm}} - \frac{RT}{F} \ln K_1.$$

Po przekształceniu i podstawieniu zamiast aktywności odpowiednich molarności i współczynników aktywności otrzymamy

$$E - E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{RH_2^+} \cdot m_{Cl^-}}{m_{RH^\pm}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{RH_2^+} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{RH^\pm}} = -\frac{RT}{F} \ln K_1,$$

skąd

$$\frac{F(E - E^0)}{2{,}303RT} + \lg \frac{m_{RH_2^+} \cdot m_{Cl^-}}{m_{RH^\pm}} + \lg \frac{\gamma_{RH_2^+} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{RH^\pm}} = -\lg K_1. \qquad (3)$$

Zmiana współczynników aktywności jonów dwubiegunowych w zależności od siły jonowej ma następującą postać: $\lg \gamma_{RH^\pm} = -C'\mu$ (por. str. 507), a ponieważ wartości $\lg \gamma_{RH_2^+}$ i $\lg \gamma_{Cl^-}$ jonów jednowartościowych RH_2^+ i Cl^- można przedstawić za pomocą równania Debye'a—Hückela—Brönsteda jako $-A\sqrt{\mu} + C''\mu$, więc wynika stąd, że równanie (3) może mieć postać

$$\frac{F(E - E^0)}{2{,}303RT} + \lg \frac{m_{RH_2^+} \cdot m_{Cl^-}}{m_{RH^\pm}} - 2A\sqrt{\mu} = -\lg K_1 - C\mu. \qquad (4)$$

Wykres lewej strony równania (4) jako funkcji siły jonowej powinien być linią prostą, a przedłużenie jej do przecięcia z osią OY pozwala na

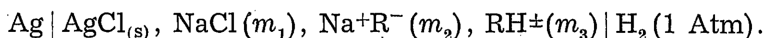
wyznaczenie $-\lg K_1$. Podobnie jak i w przypadku rozpatrywanym na str. 371, można przyjąć, że sól jest całkowicie zdysocjowana i $m_{Cl^-} = m_1$, $m_{RH^\pm} = m_2 + m_{H^+}$ i $m_{RH_2^+} = m_1 - m_{H^+}$. Wartość m_{H^+} stężenia jonów wodorowych najłatwiej można obliczyć z równania (2) o następującej postaci:

$$-\frac{RT}{F}\ln m_{H^+} = E - E^0 + \frac{RT}{F}\ln m_{Cl^-} + \frac{RT}{F}\ln \gamma_{H^+}\cdot\gamma_{Cl^-}\,.$$

Iloczyn współczynników aktywności można obliczyć z równań Debye'a—Hückela, a m_{Cl^-} i E^0 są znane. Wobec tego m_{H^+} danego roztworu można znaleźć na drodze pomiaru SEM ogniwa.

W celu oznaczenia K_1 sporządza się szereg ogniw typu opisanego wyżej, w których stosunek m_1 do m_2 jest stały, a ilości $RH_2^+Cl^-$ i $RH^\pm$ są zmienne; następnie wykonuje się pomiar SEM tych ogniw (E). Wartości E^0 ogniwa utworzonego z elektrody wodorowej i chlorosrebrnej są znane. Można zatem wyznaczyć wartość wyrażenia, tworzącego lewą stronę równania (4). Współczynnik Debye'a—Hückela A w temperaturze 25°C wynosi 0,509. W obliczaniu siły jonowej roztworu można nie brać pod uwagę jonu dwubiegunowego $RH^\pm$, traktując go jako cząsteczkę obojętną. Wykres lewej strony równania (4) jako funkcji siły jonowej nie jest dokładnie prostoliniowy, lecz wystarcza dla dokładnego wyznaczenia K_1 przez ekstrapolację.

Podczas wyznaczania drugiej stałej dysocjacji K_2 „kwasową" jest postać obojętna $^+NH_3RCO_2^-$, tzn. $RH^\pm$, odpowiednią solą — sól sodowa $NH_2RCO_2^-\cdot Na^+$, tj. Na^+R^-; a więc ogniwo bez potencjału dyfuzyjnego będzie miało schemat



$$Ag\,|\,AgCl_{(s)},\ NaCl\,(m_1),\ Na^+R^-\,(m_2),\ RH^\pm(m_3)\,|\,H_2\,(1\ Atm).$$

SEM tego ogniwa wyraża się ogólnym równaniem (2); podstawiając do niego wartość K_2 z równania (1) otrzymamy

$$E = E^0 - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{RH^\pm}\cdot a_{Cl^-}}{a_{R^-}} - \frac{RT}{F}\ln K_2\,.$$

Można stąd — podobnie jak poprzednio — otrzymać zależność

$$\frac{F(E-E^0)}{2{,}303RT} + \lg\frac{m_{RH^\pm}\cdot m_{Cl^-}}{m_{R^-}} = -\lg\frac{\gamma_{RH^\pm}\cdot\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{R^-}} - \lg K_2. \qquad (5)$$

Wyraz, w którym występują współczynniki aktywności, w tym równaniu zawiera w liczniku i mianowniku współczynniki aktywności jonów jednowartościowych oraz γ jonu dwubiegunowego. Wynika stąd, że w roztworze rozcieńczonym wyraz ten jest proporcjonalny do siły jono-

wej. Wykres lewej strony równania (5) jako funkcji μ będzie zatem dla małych wartości siły jonowej linią prostą, z której ekstrapolując do $\mu = 0$ znajdziemy $-\lg K_2$. Metoda doświadczalna podobna jest do opisanej metody wyznaczania K_1.

Przybliżone metody oznaczania stałych dysocjacji. W celu oznaczenia stałych dysocjacji amfolitów stosuje się często metody szybsze, lecz przybliżone, podobne do metod używanych dla zwykłych kwasów jednozasadowych i zasad jednowodorotlenowych [6]. Po zlogarytmowaniu równanie wyrażające K_1 można przedstawić następująco:

$$\lg K_1 = \lg a_{H^+} + \lg \frac{a_{RH^\pm}}{a_{RH_2^+}},$$

skąd

$$pK_1 = pH - \lg \frac{c_{RH^\pm}}{c_{RH_2}} - \lg \frac{f_{RH^\pm}}{f_{RH_2}}. \tag{6}$$

Jeżeli roztwór przyrządzono z c gramorównoważników obojętnego aminokwasu i a gramorównoważników mocnego kwasu, to $c_{RH\pm} = c - a + c_{H^+}$ i $c_{RH_2^+} = a - c_{H^+}$ (por. str. 496); po podstawieniu tych wartości do równania (6) otrzymamy

$$pK_1 = pH - \lg\left(\frac{c}{a - c_{H^+}} - 1\right) - \lg \frac{f_{RH^\pm}}{f_{RH_2^+}}. \tag{7}$$

Dla drugiej stałej dysocjacji K_2 równanie analogiczne do równania (6) ma postać

$$pK_2 = pH - \lg \frac{c_{R^-}}{c_{RH^\pm}} - \lg \frac{f_{R^-}}{f_{RH^\pm}}$$

i jeżeli roztwór zawiera c gramorównoważników obojętnego aminokwasu i b gramorównoważników mocnej zasady, to $c_{RH\pm} = c - b + c_{OH^-}$ i $c_{R^-} = b - c_{OH^-}$, skąd

$$pK_2 = pH \mp \lg\left(\frac{c}{b - c_{OH^-}} - 1\right) - \lg \frac{f_{R^-}}{f_{RH^\pm}}. \tag{8}$$

W celu oznaczenia pK_1 lub pK_2 przyrządza się roztwór zawierający dokładnie oznaczone ilości obojętnego aminokwasu (c), mocnego kwasu (a) lub mocnej zasady (b) i za pomocą elektrody wodorowej dowolnego typu wyznacza się pH, przy czym współczynnik aktywności jonów wodorowych lub wodorotlenowych przyjmuje się za równy średniemu współczynnikowi aktywności kwasu solnego lub wodorotlenku sodowego w roztworze o danej sile jonowej. W zakresie pH od 4 do 10 w równaniach (7) i (8) można pominąć odpowiednio wyrazy c_{H^+} i c_{OH^-}, jeżeli

tylko roztwór nie jest zbyt rozcieńczony. Obliczenie współczynnika aktywności napotyka na znaczne trudności, ponieważ $-\lg f_{RH^{\pm}}$ jest proporcjonalny do μ, podczas gdy $\lg f_{RH_2^+}$ lub $\lg f_{R^-}$ zależą od $\sqrt{\mu}$. W większości przypadków jednak, gdy siła jonowa jest niewielka, ostatni wyraz w równaniach (7) i (8) można uważać za równy zeru. Podczas wyznaczania logarytmu stałej dysocjacji za pomocą takiej przybliżonej metody lepiej używać innych oznaczeń, np. pk_1 i pk_2 lub pK_1' i pK_2'.

Wartości pk_1 i pk_2 glicyny mierzone w podobny sposób w temperaturze 20°C podano w tablicy 74. Jak widać, wartości pk_1 i pk_2 są równe 2,33 i 9,80, gdy z pomiarów SEM ogniw bez potencjału dyfuzyjnego otrzymano odpowiednio 2,37 i 9,75.

Tablica 74

Oznaczenie stałych dysocjacji glicyny w temperaturze 20°C

Mieszaniny glicyny (c) i kwasu solnego (a)

c	a	pH	$c_{H^+} \cdot 10^3$	$\frac{c}{a - c_{H^+}} - 1$	pk_1
0,0769	0,0231	2,76	2,00	2,650	2,34
0,0714	0,0286	2,58	3,02	1,786	2,33
0,0667	0,0333	2,45	4,17	1,283	2,33
0,0625	0,0375	2,31	5,75	0,972	2,32
0,0588	0,0412	2,21	7,41	0,742	2,34
0,0555	0,0445	2,10	9,55	0,590	2,33

Mieszaniny glicyny (c) i wodorotlenku sodowego (b)

c	b	pH	$c_{OH^-} \cdot 10^5$	$\frac{c}{b - c_{OH^-}} - 1$	pk_2
0,0833	0,0167	9,22	1,29	3,878	9.82
0,0769	0,0231	9,42	2,09	2,333	9,79
0,0714	0,0286	9,63	3,47	1,500	9,81
0,0667	0,0333	9,78	4,90	1,000	9,78
0,0625	0,0375	9,98	7,95	0,667	9,81
0,0588	0,0412	10,14	10,14	0,250	9,78

Opisane metody opierały się na założeniu, że zobojętnianie RH^+ i $RH^{\pm}$ nie „nakłada" się wzajemnie. We wczesnych etapach zobojętniania RH_2^+ i ostatnich etapach zobojętniania $RH^{\pm}$ tak jest rzeczywiście, lecz zjawisko to niekoniecznie musi wystąpić w obszarze pierwszego punktu równoważnikowego, tj. gdy pojawia się $RH^{\pm}$. Zagadnienie jest, oczywiście, identyczne z przypadkiem zwykłego kwasu dwuzasadowego. Jeżeli $\frac{K_1}{K_2} > 10^6$, tj. $pK_2 - pK_1 > 6$, to oba etapy można uważać za

niezależne. Jeżeli jednak warunek ten nie jest spełniony, to układ można traktować jako zwykły kwas dwuzasadowy, w sposób opisany na str. 285.

Logarytmy stałych dysocjacji w temperaturze 24°C szeregu ważnych fizjologicznie aminokwasów [7] podano w tablicy 75.

Tablica 75

Stałe dysocjacji aminokwasów w temperaturze 25°C

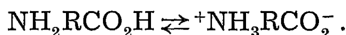
Aminokwasy	pK_1	pK_2	Aminokwasy	pK_1	pK_2
Alanina	2,340	9,870	Izoleucyna	2,318	9,758
Arginina	2,02	9,04; 12 48	Kwas asparaginowy	2,09; 3,87	9,82
Dwuglicyna	3,15	8,10	Kwas glutaminowy	2,19; 4,28	9,66
Glicyna	2,350	9,778			
Histydyna	1,77	9,18	Leucyna	2,328	9,744
Hydroksyprolina	1,92	9,73	Norleucyna	2,335	9,833
			Tryptofan	2,38	9,39
			Walina	2,287	9,719

Wartości podane z czterema cyframi znaczącymi są to termodynamiczne stałe dysocjacji, inne wartości mają charakter przybliżony. Dane dla K_1 wskazują, że kwas karbonowy $^+NH_3RCO_2H$ ma moc średnią. Jest to spowodowane tym, że dodatni nabój azotu ułatwia oderwanie się protonu od grupy $—CO_2H$, co zwiększa moc tego kwasu. Kwas typu jonu amonowego $^+NH_3RCO_2^-$ jest stosunkowo słaby, ponieważ nabój ujemny grupy $—CO_2^-$ działa odwrotnie. W miarę wzrostu odległości między tymi grupami wpływ naboi elektrostatycznych jest mniejszy. Badając stałe dysocjacji glicyny i dwuglicyny stwierdzono, że można obliczyć odległość skrajnych grup w cząsteczkach tych związków.

Zgodnie z dawnymi poglądami na aminokwasy podczas zobojętniania mocnym kwasem postaci obojętnej elektrycznie, oznacza się stałą dysocjacji zasadowej k_b grupy $—NH_2$. Wartość tę przypisuje się teraz grupie $—CO_2^-$. Niezależnie od ujęcia teoretycznego ta stała dysocjacji musi jednak dotyczyć zasady sprzężonej z kwasem o wyznaczonej doświadczalnie stałej dysocjacji K_1; wynika stąd, że klasyczna wielkość k_b jest równa $\frac{K_w}{K_1}$, gdzie K_w jest iloczynem jonowym wody (patrz str. 397). Również i klasyczna stała dysocjacji kwasowej k_a, odpowiadająca procesowi zobojętniania aminokwasu mocną zasadą, dawniej związana z grupą $—CO_2H$, jest obecnie przypisywana grupie NH_3^+. Wynika stąd, że jest ona identyczna z wielkością, którą oznaczyliśmy symbolem K_2.

Względna liczba jonów dwubiegunowych [8]. Poprzednio przyjęto milcząco założenie, że obojętny aminokwas istnieje tylko w postaci jo-

nów dwubiegunowych. Pewne potwierdzenie tego poglądu można uzyskać na podstawie następujących przybliżonych rozważań. W każdym roztworze istnieje równowaga między obojętnymi, nie naładowanymi cząsteczkami i jonami dwubiegunowymi

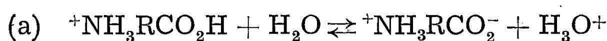


$$NH_2RCO_2H \rightleftarrows {}^+NH_3RCO_2^- .$$

Stała równowagi tego układu, którą oznacza się zwykle symbolem K_Z, jest równa

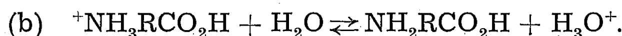
$$K_Z = \frac{({}^+NH_3RCO_2^-)}{(NH_3RCO_2H)}, \quad (9)$$

gdzie wielkości w nawiasach oznaczają aktywności. Wartość K_Z można znaleźć rozpatrując dwa typy reakcji dysocjacji kwasowej, których stałe oznaczymy przez K_a i K_b, a mianowicie



$$\text{(a)} \quad {}^+NH_3RCO_2H + H_2O \rightleftarrows {}^+NH_3RCO_2^- + H_3O^+$$

i



$$\text{(b)} \quad {}^+NH_3RCO_2H + H_2O \rightleftarrows NH_2RCO_2H + H_3O^+.$$

Suma obu tych równowag przedstawia dysocjację kwasową postaci kationowej ${}^+NH_3RCO_2H$, a wielkość K_1, poprzednio zdefiniowana, jest równa sumie stałych równowagi obu tych reakcji dysocjacji. W pierwszym przybliżeniu, które uzasadnimy dalej, można pominąć wielkość K_b, a więc K_1 można utożsamić z K_a. Wartości K_b nie można oznaczyć bezpośrednio doświadczalnie, lecz jest bardzo prawdopodobne, że stała dysocjacji kwasu ${}^+NH_3RCO_2H$ powinna być równa stałej dysocjacji kwasu NH_3RCO_2Me, a więc jego estru metylowego. Stałą dysocjacji tej substancji, którą oznaczymy symbolem K_E, można łatwo zmierzyć miareczkując chlorowodorek estru metylowego aminokwasu mocną zasadą. Dla aminokwasów alifatycznych K_E wynosi w przybliżeniu 10^{-8}, a ponieważ rząd wielkości K_1 jest 10^{-3}, więc w porównaniu z K_a wielkość K_b można pominąć.

Porównanie równania (9) z równowagami (a) i (b) wykazuje od razu, że

$$K_Z = \frac{K_a}{K_b}$$

i opierając się na przytoczonych wyżej przesłankach otrzymamy

$$K_Z = \frac{K_1}{K_E}, \quad (10)$$

co pozwala na obliczenie wielkości K_Z. Dla wszystkich zbadanych dotychczas kwasów alifatycznych K_Z wynosi w przybliżeniu od 10^5 do 10^6,

a więc stosunek stężeń $^+NH_3RCO_2^-$ i NH_2RCO_2H w obojętnych elektrycznie aminokwasach ma dużą wartość. Wobec tego mniej niż 0,001% kwasu istnieje w postaci elektrycznie obojętnej, a więc przyjęte poprzednio założenie, że aminokwas istnieje głównie w postaci jonów dwubiegunowych jest w pełni uzasadnione.

Stężenie jonów wodorowych w amfolitach. W dowolnym roztworze czystego amfolitu oprócz jonów wodorowych i wodorotlenowych oraz cząsteczek obojętnych elektrycznie $^+NH_3RCO_2^-$ i NH_2RCO_2H, tj. $RH^{\pm}$ i RH, są w pewnej ilości jony dodatnie $^+NH_3RCO_2H$ i $NH_2RCO_2^-$, tj. RH_2^+ i R^-. Jednakże względna ilość cząsteczek NH_2RCO_2H jest dla alifatycznych aminokwasów mała, tak że można ją pominąć. Ponieważ roztwór jest obojętny elektrycznie, więc

$$c_{H^+} + c_{RH_2^+} = c_{R^-} + c_{OH^-}. \tag{11}$$

Jeżeli roztwór jest tak rozcieńczony, że współczynniki aktywności można przyjąć za równe jedności, to równania wyrażające k_1 i k_2, zamiast K_1 i K_2, przybiorą postać [por. równanie (1)]

$$k_1 = \frac{c_{H^+} \cdot c_{RH^{\pm}}}{c_{RH_2^+}} \quad \text{i} \quad k_2 = \frac{c_{H^+} \cdot c_{R^-}}{c_{RH^{\pm}}},$$

a po podstawieniu wartości $c_{RH_2^+}$ i c_{R^-} obliczonych z tych równań do równania (11) można napisać

$$c_{H^+} + \frac{c_{H^+} \cdot c_{RH^{\pm}}}{k_1} = k_2 \frac{c_{RH^{\pm}}}{c_{H^+}} + \frac{k_w}{c_{H^+}},$$

skąd

$$c_{H^+} = \sqrt{\frac{k_1 k_2 c_{RH^{\pm}} + k_1 k_w}{k_1 + c_{RH^{\pm}}}}. \tag{12}$$

Jeżeli roztwór amfolitu ma odczyn stosunkowo kwaśny, jak to na ogół bywa, można pominąć c_{OH^-} w równaniu (11) oraz odpowiedni wyraz $k_1 k_w$ w równaniu (12) pod warunkiem, że roztwór nie jest zbyt rozcieńczony. Można zatem przedstawić c_{H^+} w sposób następujący:

$$c_{H^+} = \sqrt{\frac{k_1 k_2 c}{k_1 + c}}, \tag{13}$$

gdzie $c_{RH^{\pm}}$ zastąpiono przez c, tj. przez stężenie równoważnikowe amfolitu. Można zauważyć, że równanie (13) ma identyczną postać z równaniem (65) na str. 471, określającym stężenie jonów wodorowych w roztworze kwasu dwuzasadowego w pierwszym punkcie równoważnikowym. Tak zresztą być powinno, ponieważ chlorowodorek aminokwasu traktujemy jako kwas dwuzasadowy. Przy końcu pierwszego etapu zo-

bojętniania tego kwasu w układzie występuje tylko elektrycznie obojętny amfolit. Ogólnie biorąc, w równaniu (13) nie można pominąć wielkości k_1 wobec c, a zatem prostsze wyrażenie analogiczne do równania (66) na str. 471 nie może mieć tu zastosowania.

Punkty izoelektryczne. Amfolit znajduje się w swym *punkcie izoelektrycznym,* gdy stężenie jonów dodatnich jest równe stężeniu jonów ujemnych, tj. $c_{RH_2^+} = c_{RH^-}$. Ponieważ ze względu na swoje rozmiary jony te mają prawie równe przewodnictwo równoważnikowe, więc równe ilości jonów dodatnich i ujemnych amfolitu będą się przesuwały w kierunkach przeciwnych. Dlatego w punkcie izoelektrycznym będzie się wydawało, że aminokwas lub inny bardziej złożony amfolit jest nieruchomy w polu elektrycznym, mimo że roztwór może wykazywać znaczne przewodnictwo. Zgodnie z równaniem (1)

$$c_{RH_2^+} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{RH^\pm}}{K_1 \cdot f_{RH_2^+}} \text{ i } c_{R^-} = \frac{K_2 \cdot a_{RH^\pm}}{a_H \cdot f_{R^-}};$$

przyrównując obie te wielkości do siebie, co odpowiada punktowi izoelektrycznemu, otrzymamy

$$a_{H^+}^2 = K_1 K_2 \frac{f_{RH_2^+}}{f_{R^-}},$$

skąd

$$a_{H^+} = \sqrt{K_1 K_2 \frac{f_{RH_2^+}}{f_{R^-}}} \tag{14}$$

lub

$$pH = \frac{1}{2} pK_1 + \frac{1}{2} pK_2 - \frac{1}{2} \lg \frac{f_{RH_2^+}}{f_{R^-}}. \tag{15}$$

Za pomocą równania (15) można obliczyć pH w punkcie izoelektrycznym. Wyraz zawierający współczynniki aktywności można pominąć, ponieważ ich wartości dla jonów jednowartościowych dodatnich i ujemnych nie będą się znacznie różniły, zwłaszcza w przypadku roztworów rozcieńczonych.

Należy podkreślić, że nie można osiągnąć punktu izoelektrycznego w roztworze czystego amfolitu. Stężenie jonów wodorowych określone jest tu równaniem (13) i może być równe stężeniu jonów wodorowych w punkcie izoelektrycznym, określonym równaniem (14), tylko w szczególnych przypadkach. Aby zatem otrzymać roztwór izoelektryczny, dodaje się zwykle niewielkich ilości zasady lub kwasu. W punkcie izoelektrycznym aminokwas dysocjuje na równe ilości jonów RH_2^+ i R^-, lecz gdy stężenie jonu wodorowego przekroczy wartość teoretyczną dla tego

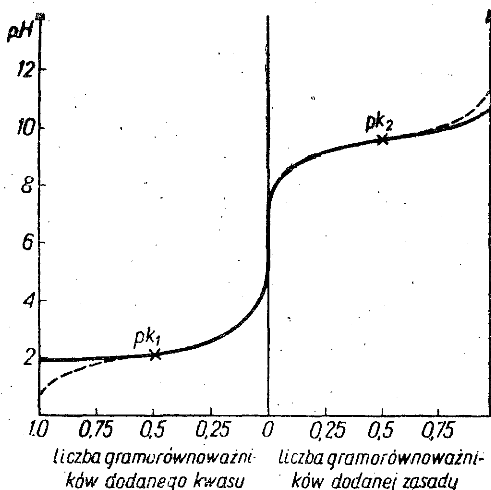
punktu, to jony wodorowe będą reagowały z R^- lub $RH^{\pm}$, przy czym powstanie odpowiednio $RH^{\pm}$ lub RH_2^+. W roztworze o mniejszym stężeniu jonów wodorowych jony RH_2^+ lub $RH^{\pm}$ będą jednak wykazywały tendencję do dalszej dysocjacji. Wnioski te wykorzystano do oznaczania punktów izoelektrycznych aminokwasów. Przyrządzano szereg roztworów o znanym *pH* (roztwory te nie powinny być zbyt silnie zbuforowane) i dodawano do nich małe ilości amfolitu. Wzrost *pH* świadczył o tym, że amfolit reagował z jonami wodorowymi, a spadek *pH*, że amfolit dysocjował na jony wodorowe. Z drugiej strony, jeżeli *pH* roztworu nie ulegało zmianie, to jony RH_2^+ i R^-, a zatem i jony wodorowe, i wodorotlenowe powstawały w ilościach równoważnych. *pH* układu w tym przypadku było równe *pH* punktu izoelektrycznego amfolitu.

W związku z omawianiem kwasów dwuzasadowych wykazano, że (patrz str. 473) stosunek ilości kwasu H_2A w postaci HA^- do całkowitej zawartości kwasu ($H_2A + HA^- + A^{--}$) w roztworze osiąga maksimum, gdy stężenie jonu wodorowego wynosi $\sqrt{k_1 k_2}$. Dokładnie te same wnioski stosują się i do układu zawierającego aminokwas, jeżeli traktować go jako kwas dwuzasadowy RH_2^+. Wobec tego względna ilość $RH^{\pm}$, który jest tu równoważny HA^-, powinna osiągać maksimum, gdy aktywność jonów wodorowych jest równa w rzeczywistości aktywności wyrażonej równaniem (14). Wynika stąd, że względna ilość jonów dwubiegunowych osiąga maksimum, gdy amfolit znajduje się w swym punkcie izoelektrycznym. Stopień jonizacji na zwykłe jony powinien zatem w tym punkcie być najmniejszy. Ponieważ własności fizyczne substancji składających się z jonów dwubiegunowych, jak np. rozpuszczalność, lepkość roztworów itp., różnią się od własności fizycznych substancji składających się z jonów o jednym rodzaju naboju, to należy oczekiwać, że punktowi izoelektrycznemu odpowiada maksimum lub minimum tych własności. Doświadczalnie potwierdzono, że ma to rzeczywiście miejsce, szczególnie w przypadku złożonych amfolitów, np. białek. Stwierdzono np., że wartość *pH* odpowiadająca minimum rozpuszczalności znajduje się w punkcie izoelektrycznym trudno rozpuszczalnych amfolitów [9].

Należy zwrócić uwagę na zjawisko, że podane tu wnioski dotyczące punktu izoelektrycznego obowiązują niezależnie od tego, czy amfolit obojętny składa się z jonów dwubiegunowych, czy z cząsteczek nie naładowanych. Jeżeli wartości k_1 i k_2 są oznaczone doświadczalnie, to nie zależą one od poglądów na własności grup, które je warunkują. W poprzednim ujęciu przyjmowano, że cząsteczką obojętną jest $RH^{\pm}$, co rzeczywiście ma miejsce w przypadku aminokwasów alifatycznych, lecz wzory wyprowadzone na podstawie takiego założenia nie ulegną zmia-

nie, jeżeli cząsteczką obojętną będzie RH zamiast $RH^{\pm}$, co ma miejsce w przypadku kwasów aminobenzoesowych lub aminofenoli.

Krzywe zobojętniania amfolitów. Zmianę *pH* podczas zobojętniania aminokwasu mocnym kwasem lub mocną zasadą można obliczyć za pomocą równania (7) lub (8), o ile znane są pK_1 i pK_2. Z drugiej strony, można przedstawić na wykresie wyznaczone doświadczalnie wartości *pH*, jak to pokazano na rysunku 106, gdzie krzywa ciągła wyobraża proces zobojętniania glicyny. Zmianę *pH* podczas dodawania kwasu wyobraża część krzywej od środka na lewo, a zmianę *pH* podczas dodawania zasady — część krzywej od środka na prawo. Jeżeli rozpatruje się układ jako kwas dwuzasadowy, tj. w postaci $^{+}NH_3RCO_2H$, oba etapy zobojętniania mocną zasadą przedstawia krzywa rozpoczynająca się od lewego krańca i biegnąca do prawego.



106. Krzywa zobojętniania glicyny „nieskorygowana" i „skorygowana".

Spłaszczenie krzywej w skrajnych częściach obszaru kwaśnego i zasadowego wykazuje, że postać elektrycznie obojętna glicyny zachowuje się jak bardzo słaba zasada lub bardzo słaby kwas. Dlatego odpowiednie sole, a mianowicie $Cl^{-}\cdot{}^{+}NH_3CH_2CO_2H$ i $NH_2CH_2CO_2^{-}\cdot Na^{+}$, są zhydrolizowane w znacznym stopniu i w związku z tym *pH* zmienia się bardzo wolno w miarę zbliżania się do punktu równoważnikowego. Z krzywych tych wynika jasno, że bezpośrednia potencjometryczna albo inna metoda miareczkowania glicyny nie może dać wyników zadowalających. Z drugiej strony, sprzężone ze sobą kwas i zasada będą stosunkowo mocne i podczas miareczkowania chlorowodorku glicyny lub jej soli sodowej odpowiednio zasadą lub mocnym kwasem na krzywej *pH* otrzymamy gwałtowne przegięcie. Jak widać na rysunku 106, dla 0,1m roztworu glicyny nagła zmiana *pH* zachodzi w obszarze *pH* od 4,5 do 7,5. Czerwień metylowa i purpura bromokrezolowa nadają się zatem jako wskaźniki do tego typu miareczkowania.

Wprowadzając poprawkę uwzględniającą stopień hydrolizy można otrzymać „poprawione" hipotetyczne krzywe *pH* dla przypadku zobo-

jętniania glicyny i innych aminokwasów, wykazujące znaczne przegięcie w punktach równoważnikowych. Możliwe są dwie metody wprowadzania koniecznych poprawek. Przypomnijmy, że hydroliza odpowiada niezupełnemu zobojętnieniu; w celu znalezienia zatem rzeczywistej ilości kwasu zużytego do zobojętnienia należy odjąć od całkowitej ilości kwasu dodanego podczas miareczkowania ilość wolnego mocnego kwasu powstającego wskutek hydrolizy. Jeżeli np. roztwór wyjściowy zawierał c gramorównoważników glicyny na litr i jeżeli podczas dodawania a gramorównoważników mocnego kwasu, np. solnego, uległo hydrolizie h gramorównoważników chlorowodorku glicyny, tj. dzięki hydrolizie powstało h gramorównoważników wolnego kwasu solnego, to rzeczywista ilość kwasu zużytego na zobojętnianie wynosi $a-h$. Dlatego właśnie ta ostatnia wielkość wyraża rzeczywisty stopień zobojętnienia. Wielkość $\frac{(a-h)\cdot 100}{c}$ stanowi zatem rzeczywisty procent zobojętnienia, który należy wykreślić na krzywej pH w celu uwzględnienia wpływu hydrolizy. Ponieważ w czasie hydrolizy powstaje mocny kwas, więc można go uważać za całkowicie zdysocjowany i h jest wtedy równe stężeniu jonów wodorowych w roztworze; procent zobojętnienia wynosi więc $\frac{(a-c_{H^+})\,100}{c}$. Wartość c_{H^+} można oznaczyć z wystarczającą dokładnością na drodze pomiaru pH roztworu w oparciu o przybliżoną równość $pH = -\lg c_{H^+}$. Drugi sposób oznaczania wielkości h polega na pomiarze ilości wolnego mocnego kwasu, którą należy dodać do wody lub do obojętnego roztworu soli, aby otrzymać pH równe pH roztworu zobojętnianego amfolitu w dowolnym danym etapie zobojętniania. Zakłada się wtedy, że zawartość wolnego kwasu jest w każdym przypadku jednakowa.

Zupełnie analogiczną metodę można, oczywiście, zastosować i w przypadku zobojętniania mocną zasadą. Wtedy h wyraża ilość wolnej zasady w dowolnej chwili; ilość ta jest praktycznie równa stężeniu jonów wodorotlenowych w roztworze. Wartość h można również oznaczyć przez dodawanie do wody mocnej zasady aż do chwili, gdy — analogicznie do opisanego sposobu w przypadku hydrolizy w roztworze kwaśnym — osiągnie się dane pH.

Poprawioną krzywą pomiaru pH, otrzymaną podaną metodą w przypadku zobojętniania glicyny, wykreślono na rysunku 106 linią przerywaną. Z rysunku tego widać, że przegięcia w punktach równoważnikowych są wystarczająco wyraźne dla dokładnego oznaczenia punktu końcowego miareczkowania. Metodę tę stosowano w miareczkowaniu potencjometrycznym aminokwasów [10].

Drugim, łatwiejszym sposobem uwidocznienia przegięć na krzywej zobojętniania aminokwasu jest dodanie do roztworu aldehydu mrówkowego. Mimo że dodatek ten nie wpływa na bieg krzywej miareczkowania w obszarze kwaśnym, to wykazuje on znaczne działanie na przebieg w obszarze alkalicznym (rys. 105). Wpływ aldehydu mrówkowego polega na tym, że podwyższa on moc jonu amonowego jako kwasu, który jest miareczkowany, na skutek czego przegięcie krzywej zmiany *pH* jest znacznie wyraźniejsze w punkcie równoważnikowym. Fakt ten jest podstawą miareczkowania formaldehydowego aminokwasów, opracowanego przez S ö r e n s e n a w 1907 r. i polegającego na dodawaniu około 10% aldehydu mrówkowego do roztworu aminokwasu, który następnie miareczkuje się roztworem zasady wobec fenoloftaleiny. Przy takim stężeniu aldehydu mrówkowego krzywa zmiany *pH* podczas zobojętniania ma gwałtowne przegięcie w obszarze $pH = 9$. Można zatem otrzymać zadowalający punkt końcowy miareczkowania przy użyciu wymienionego wskaźnika.

Stosowano również i inne metody miareczkowania aminokwasów, polegające na tej samej zasadzie, którą opisano wyżej. Podobnie jak w przypadku innych bardzo słabych zasad można prowadzić zobojętnianie roztworu aminokwasu w kwasie octowym lodowatym (por. str. 467). Można wykorzystać również fakt, że obdarzone nabojem kwasy kationowe i zasady anionowe dostarczają wyraźniejszych przegięć, gdy są zobojętniane [11] w ośrodkach o niskiej stałej dielektrycznej, np. w alkoholu lub acetonie (por. str. 466).

Współczynniki aktywności amfolitów. Teoretyczna analiza działania sił elektrycznych w roztworze amfolitu zawierającym zwykłe jony jednobiegunowe, np. jony dodanych elektrolitów, jest bardzo utrudniona; jest ona jednak możliwa po założeniu, że aminokwas składa się głównie ze sferycznego jonu dwubiegunowego znajdującego się w rozpuszczalniku o budowie ciągłej [12]. Jeżeli R oznacza odległość dwu naboi w jonie dwubiegunowym, a a — średnią odległość maksymalnego zbliżenia jonów z danym dipolem, to graniczną wartość współczynników aktywności γ jonu dwubiegunowego w roztworze rozcieńczonym można określić równaniem

$$-\lg\gamma = \frac{A}{D^2T^2}\cdot\frac{R^2}{a}\mu, \tag{16}$$

gdzie D oznacza stałą dielektryczną ośrodka o sile jonowej μ w temperaturze T. Mnożnik A jest stałą, której wartość można obliczyć teoretycznie.

Równanie (16) można sprawdzić na drodze pomiarów rozpuszczalności aminokwasów w obecności soli. Jeżeli S_0 oznacza rozpuszczalność w ośrodku o sile jonowej równej zeru i stałej dielektrycznej D_0, tj. równej stałej dielektrycznej czystego rozpuszczalnika, a S — rozpuszczalność w roztworze obojętnym soli o sile jonowej μ i stałej dielektrycznej D, to ponieważ $\frac{S_0}{S}$ jest równe współczynnikowi aktywności (patrz str. 211), z równania (16) wynika, że w temperaturze 25°C

$$\lg\frac{S}{S_0} = 0{,}125\frac{R^2}{a}\left(\frac{D_0}{D}\right)^2\mu, \tag{17}$$

gdzie odległości a i R są wyrażone w ängstremach. Równanie to można także wyrazić w postaci

$$\frac{D}{D_0}\lg\frac{S}{S_0} = 0{,}125\frac{R^2}{a}\cdot\frac{D_0}{D}\mu,$$

przy czym wykres $(D/D_0)\lg(S/S_0)$ jako funkcja $(D_0/D)\mu$ w przypadku silnego rozcieńczenia powinien dążyć do prostej o współczynniku kierunkowym $0{,}125\frac{R^2}{a}$. Wartość a można obliczyć ze znanych rozmiarów jonu dwubiegunowego i jonów elektrolitu obojętnego. Wynika stąd, że można obliczyć R, tj. odległość między nabojami w jonie dwubiegunowym. Z pomiarów rozpuszczalności glicyny w ośrodkach wodno-alkoholowych, zawierających różne ilości chlorku sodowego, oznaczono wartość R jako równą 3,15 Å. Wartość ta wykazuje dobrą zgodność z wielkością 3,0 Å, otrzymaną dla modelu cząsteczki glicyny; wartość tę oznaczono również innymi metodami [13].

Interesujący jest fakt, że zgodnie z równaniem (21) rozpuszczalność dwubiegunowego amfolitu w obecności obojętnych soli powinna rosnąć, a rozpuszczalność tej substancji, składającej się przecież z cząsteczek obojętnych, spada ze wzrostem siły jonowej (patrz str. 179). Fakt wzrostu rozpuszczalności glicyny i innych aminokwasów alifatycznych w tych warunkach potwierdza ich strukturę dwubiegunową.

Zadania

1. W celu oznaczenia stałej dysocjacji glicyny w temperaturze 25°C Owen [14] zmierzył SEM ogniw składających się z elektrod wodorowych i chlorosrebrnych w: a) mieszaninie glicyny (m_1) i chlorowodorku glicyny (m_2) i b) glicyny (m_1) jej soli sodowej m_2 i chlorku sodowego m_3; uzyskano następujące wyniki:

a) $m_1/m_2 = 1{,}1301$		b) $m_1/m_3 = 1{,}0187$; $m_2/m_3 = 0{,}98487$	
$m_2 \cdot 10^6$	E	$m_3 \cdot 10^6$	E
5 126	0,52281	4 659	0,93750
6 833	0,51282	8 627	0,92208
10 237	0,49967	23 135	0,89778
14 833	0,48797	34 488	0,88796
37 740	0,46217	50 907	0,87841

Obliczyć K_1 i K_2 dla glicyny za pomocą metod opisanych na str. 496 i 497.

2. Oznaczono wartości *pH* 0,1n roztworów dwuglicyny podczas zobojętniania 10 ml tego roztworu: a) 0,1n roztworem HCl i b) 0,1n NaOH w temperaturze 20°C. Otrzymano następujące wyniki [15]:

Dodano 0,1n HCl lub NaOH, ml	*pH* 0,1n roztworów dwuglicyny podczas zobojętniania	
	HCl	NaOH
2,50	3,69	7,77
5,00	3,19	8,21
7,50	2,80	8,70

Oznaczyć przybliżone stałe dysocjacji dwuglicyny.

3. Podczas miareczkowania 10 ml 0,05n roztworu chlorowodorku estru dwuglicyny 0,05n roztworem NaOH wartości *pH* w różnych etapach zobojętniania wynosiły

Dodano 0,05n NaOH, ml . . .	3,00	5,00	7,00
Wartość *pH*	7,57	7,90	8,27

Na podstawie wyników zadania 2 obliczyć przybliżoną wartość stosunku stężeń jonów dwubiegunowych i cząsteczek nie naładowanych w roztworze wodnym dwuglicyny w temperaturze 20°C.

4. Wartość k_2 kwasu p-aminobenzoesowego wynosi $4{,}93 \cdot 10^{-3}$, a stała k_b dysocjacji zasadowej p-aminobenzoesanu etylowego — $2{,}8 \cdot 10^{-12}$. Jakie można stąd wyciągnąć wnioski dotyczące struktury kwasu p-aminobenzoesowego w roztworze wodnym?

5. Na podstawie stałych dysocjacji obliczonych w zadaniu 2 przedstawić graficznie całą krzywą zmiany *pH* podczas zobojętniania 0,1n roztworu dwuglicyny mocnym kwasem i mocną zasadą w temperaturze 20°C. Można pominąć zmianę objętości podczas miareczkowania. Przyjmując, że w pobliżu punktów końcowych stężenie jonu wodorowego lub wodorotlenowego znalezione z wartości *pH* jest równe stężeniu (odpowiednio) wolnego mocnego kwasu lub mocnej zasady, nakreślić „poprawioną“ krzywą zobojętniania.

6. Na podstawie równania (69) w rozdziale XI przedstawić graficznie zmianę względnej ilości jonów dwubiegunowych $RH^{\pm}$ w roztworze glicyny w temperaturze 25°C w zależności od *pH*. Obliczenia należy przeprowadzić dla całkowitych war-

tości pH od 2 do 12 włącznie. Wybrać dwie inne pary wartości k_1 i k_2 w celu powiększenia i zmniejszenia stosunku $\frac{k_1}{k_2}$ o około 10^6 razy i zaobserwować wtedy zmianę charakteru krzywej. Jakie wnioski można wyciągnąć z tych wyników?

Literatura

1. Bjerrum, *Z. physik. Chem.* **104**, 417 (1923); Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 1503 (1916).
2. Harris, *Biochem. J.* **24**, 1080, 1086 (1930).
3. Edsall, *J. Chem. Phys.* **4**, 1 (1936); **5**, 225 (1937).
4. Richardson, *Proc. Roy. Soc.* **115B**, 121 (1934); Neuberger, *Proc. Roy. Soc.* **115B**, 180 (1934).
5. Nims, Smith, *J. Biol. Chem.* **101**, 401 (1933); Owen, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 24 (1934); Smith, Taylor, Smith, *J. Biol. Chem.* **122**, 109 (1937).
6. Schmidt, Appleman, Kirk, *J. Biol. Chem.* **81**, 723 (1929); Edsall, Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 2337 (1933); Glasstone, Hammel, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 243 (1941).
7. Hitchcock, Schmidt, The Chemistry of Amino Acids and Proteins, 1938, rozdział XI.
8. Ebert, *Z. physik. Chem.* **121**, 385 (1926); Edsall, Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 2337 (1933).
9. Michaelis i in., *Biochem. Z.* **24**, 79 (1910); **30**, 40 (1910); **47**, 251 (1913); Levene, Simms, *J. Biol. Chem.* **55**, 801 (1923); Simms, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 1239 (1926); Hahn, Klockmann, *Z. physik. Chem.* **157**, 209 (1931); Hitchcock, *J. Biol. Chem.* **114**, 373 (1936).
10. Tague, *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 173 (1920); Harris, *J. Chem. Soc.* **123**, 3294 (1923); Branch, Miyamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 863 (1930).
11. Jukes, Schmidt, *J. Biol. Chem.* **105**, 359 (1934); Neuberger, *Proc. Roy. Soc.* **115B**, 180 (1934); Ogston, Brown, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 574 (1935).
12. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **2**, 351 (1934); *Chem. Revs.* **24**, 233 (1939).
13. Cohn i in., *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 2365 (1936); **59**, 2717 (1937); *J. Phys. Chem.* **43**, 169 (1939); *Chem. Revs.* **19**, 241 (1936); Keefer, Reiber, Bisson, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 2951 (1940); Roberts, Kirkwood, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1373 (1941).
14. Owen, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 24 (1934).
15. Glasstone, Hammel, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 243 (1941).

ROZDZIAŁ XIII

POLARYZACJA I NADNAPIĘCIE

Polaryzacja elektrolityczna. W poprzednich rozdziałach rozpatrywano SEM ogniw odwracalnych i potencjały elektrod odwracalnych w takich warunkach, gdy prąd albo nie płynął zupełnie przez ogniwo, albo był tak mały, że nie zakłócał prawie warunków równowagi elektrod. W rozdziale tym i dwu następnych zostaną rozpatrzone zjawiska towarzyszące przepływowi znacznych prądów.

Wykazano (patrz str. 297), że na elektrodzie odwracalnej, tj. na elektrodzie znajdującej się w stanie równowagi, wyładowywanie jonów i ich powstawanie przebiegają z tą samą szybkością, wobec czego nie ma przepływu prądu wypadkowego. Gdy warunki są takie, że przez elektrodę płynie prąd, to stan równowagi elektrody ulega zakłóceniu; to zakłócenie równowagi związane z przepływem prądu nosi nazwę *polaryzacji elektrolitycznej,* a elektrody wyprowadzone ze stanu równowagi noszą nazwę elektrod *spolaryzowanych.*

Wykażemy dalej, że polaryzacja jest wynikiem powolnego przebiegu jednego lub kilku procesów zachodzących na elektrodzie podczas wyładowywania lub powstawania jonów, przy czym rodzaj polaryzacji zależy w znacznym stopniu od natury tego powolnego procesu. Elektrody spolaryzowane nazywa się często *nieodwracalnymi,* a zjawiska związane z polaryzacją noszą nazwę *nieodwracalnych procesów elektrodowych*; nieodwracalność powstaje w związku z tym, że ten czy inny etap procesu elektrodowego wymaga znacznej energii aktywacji i wskutek tego przebiega powoli.

Potencjał rozpuszczania i wydzielania. Metal M znajdujący się w roztworze swoich jonów może utworzyć elektrodę odwracalną, którą oznaczamy M, M^+; przypuśćmy, że potencjał jej wynosi E. Wyobraźmy sobie, że do tej elektrody dołączono zewnętrzne źródło prądu w ten sposób, że metal jest anodą (elektrodą dodatnią) układu elektrolitycznego (patrz str. 18); wskutek tego potencjał elektrody rośnie, a ponieważ elektroda jest odwracalna, więc rozpoczyna się niezwłocznie rozpuszczać (por. str. 223). Wynika stąd więc, że gdy elektroda metalowa jest anodą,

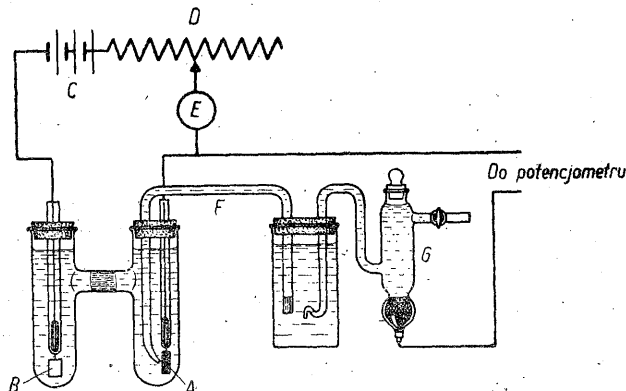
to rozpuszcza się, skoro tylko jej potencjał przekroczy potencjał odwracalny E o nieskończenie małą wartość. Innymi słowy, elektrolityczny *potencjał rozpuszczania* (roztwórczy) *metalu* będącego anodą powinien być praktycznie równy jej potencjałowi odwracalnemu (por. str. 291) w danym elektrolicie. Wartość tego potencjału zależy, oczywiście, od stężenia lub aktywności w roztworze tych jonów, względem których metal jest odwracalny.

Jeżeli natomiast rozważana elektroda stanie się katodą, tak że potencjał jej spadnie poniżej wartości odwracalnej, to rozpocznie się proces odwrotny, a mianowicie wydzielanie jonów metalu. Należy zauważyć, że potencjał rozpuszczania anodowego (utleniania) i potencjał wydzielania katodowego (redukcji) są potencjałami, przy których odpowiednie procesy elektrodowe zaczynają się; zachodzą one w stosunkowo nieznacznym stopniu i natężenie prądu jest wtedy małe. Jeżeli jednak natężenie prądu wzrośnie, to potencjał anodowy staje się bardziej dodatni, a katodowy bardziej ujemny niż potencjał równowagi wskutek powolnego przebiegu któregoś z etapów procesu elektrodowego. Jak już wspomniano, elektroda jest wtedy spolaryzowana.

To samo dotyczy również procesu wyładowywania anionów na anodzie. Warunek wyładowania, tj. utlenienia jonu ujemnego, np. Cl^-, Br^- lub OH^-, jest analogiczny do warunku wyładowania kationów; potencjał anodowy powinien być przynajmniej równy odwracalnemu potencjałowi powstającej substancji, np. chloru, bromu itd. w danym roztworze. Znaczna polaryzacja występuje w przypadku anionów wtedy, gdy prąd nie jest zbyt mały, a więc tak samo, jak w przypadku wyładowywania lub powstawania kationów.

Wyznaczanie potencjałów anodowych i katodowych. Do pomiaru potencjałów, przy których zachodzą różne procesy na anodzie lub katodzie podczas przepływu prądu o różnym natężeniu, można używać układu podanego na rysunku 107. Badana elektroda A, umieszczona w danym roztworze, tworzy wraz z elektrodą B ogniwo elektrolityczne, przy czym elektrodę B sporządza się często z metalu szlachetnego, np. platyny, który nie reaguje z roztworem. Jeżeli przenikanie wodoru lub tlenu, wydzielających się na elektrodzie B, może wpływać na proces na elektrodzie A, to należy usunąć możliwość dostępu tego gazu, oddzielając od siebie obie przestrzenie elektrodowe. Elektrody A i B łączy się ze źródłem zewnętrznej SEM, najwygodniej z baterią akumulatorów C o znacznym napięciu, przez duży zmienny opór D. Odpowiedni galwanometr lub miliamperomierz E włączony w obwód wskazuje natężenie płynącego prądu. Potencjał badanej elektrody A oznacza się przez połączenie jej w zwykły sposób, np. przez klucz elektrolityczny F, z elektrodą po-

równawczą *G*, np. kalomelową. SEM układu utworzonego z elektrod *A* i *G* mierzy się za pomocą potencjometru. Elektroda porównawcza może się składać z metalu, który wydziela się lub rozpuszcza na elektrodzie *A*, przy czym metal ten powinien być zanurzony w tym samym roztworze,

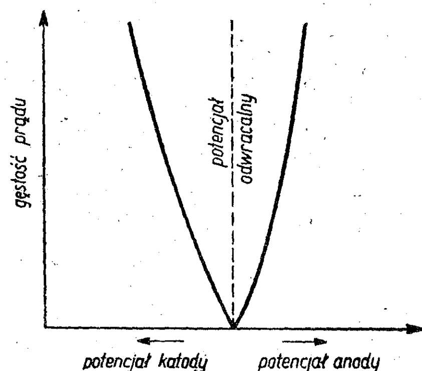


107. Pomiar potencjału elektrody.

jaki jest w elektrolizerze; w tym przypadku różnica potencjałów między *A* i *G* jest równa bezpośrednio polaryzacji, odpowiadającej danemu natężeniu prądu. Zmieniając opór *D* zwiększa się stopniowo natężenie prądu i po okresach czasu wystarczających do ustalenia się stanu stacjonarnego mierzy się potencjał elektrody dla każdej z danych wartości natężenia prądu. Obserwacje tego typu wykonane dla wielu metali, np. dla cynku, kadmu, miedzi, srebra i rtęci wykazały, że wydzielenie i rozpuszczenie metalu zaczyna rzeczywiście zachodzić, gdy tylko potencjał elektrody przekroczy wartość potencjału odwracalnego metalu w danym roztworze. W przypadku wydzielania danego metalu, np. cynku, na elektrodzie z innego metalu, np. na platynie, potencjał elektrody — począwszy od chwili, gdy stała się ona katodą — zmienia się bardzo szybko, dopóki nie zostanie osiągnięta wartość potencjału wydzielania cynku w danym roztworze. Można wtedy dostrzec, że powierzchnia elektrody pokryła się cienką warstwą cynku; wtedy już katoda zachowuje się dalej jak elektroda cynkowa.

W miarę wzrostu natężenia prądu obserwowany potencjał coraz bardziej odbiega od wartości potencjału odwracalnego w danym roztworze. Typowe wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 108, na którym potencjały katody i anody z tego samego metalu wykreślono w zależności od gęstości prądu. W pracach elektrochemicznych używa się na ogół pojęcia gęstości zamiast natężenia prądu; gęstość prądu określa się jako natężenie prądu przypadające na jednostkę powierzchni elektrody

i wyraża się ją w amperach lub w miliamperach na cm^2 lub dcm^2. Prędkość procesów zachodzących na elektrodzie zależy niewątpliwie od wielkości powierzchni zetknięcia metalu z roztworem. Należy zatem rozpatrywać natężenie prądu — szczególnie porównując dwie elektrody — w odniesieniu do jednostki powierzchni. Właśnie z tego względu potencjały elektrod wykreśla się zwykle w zależności od gęstości prądu*.



108. Zależność potencjału elektrody od gęstości prądu.

Polaryzacja stężeniowa. Dla większości metali stopień polaryzacji, określony wartością odchylenia potencjału od wartości odwracalnej w badanym roztworze, jest stosunkowo niewielki; polaryzacja anodowa jest często mniejsza w tych samych warunkach niż polaryzacja katodowa; przyczyny tego zjawiska zostaną omówione dalej. Większa część tej polaryzacji w wielu przypadkach jest uwarunkowana zmianami stężenia w pobliżu elektrody i dlatego nosi nazwę *polaryzacji stężeniowej*. Powstaje ona wskutek tego, że w wyniku anodowego rozpuszczania metalu rośnie liczba jonów w bezpośredniej bliskości anody i, jeżeli szybkość dyfuzji jest stosunkowo niewielka, stężenie kationów w pobliżu anody będzie znacznie większe niż w pozostałej objętości roztworu. Wynikiem tego będzie wzrost wartości liczbowej potencjału anody i to tym większy, im wyższa jest gęstość prądu, tj. im większa jest szybkość rozpuszczania metalu. Przy katodzie panują warunki odmienne: wyładowanie kationów prowadzi do spadku ich stężenia w warstwie przykatodowej i jeżeli dyfuzja nie kompensuje tego ubytku, to stężenie

* Należy rozróżniać widzialną powierzchnię elektrody od rzeczywistej. Widzialna (geometryczna) wielkość powierzchni jest bardzo rzadko identyczna z rzeczywistą wielkością powierzchni, na której zachodzi proces elektrodowy. Zgodność taka zachodzi w przypadku metali ciekłych (rtęć, gal). W przypadku metali stałych gładka nawet powierzchnia rzeczywista jest wielokrotnie większa niż powierzchnia widzialna, a rzeczywista wielkość powierzchni gąbczastej, np. platynowej elektrody platynowanej, jest tysiąc razy większa od widzialnej. Wielkość powierzchni rzeczywistej można określić za pomocą metody pomiaru pojemności warstwy podwójnej prądem zmiennym lub stałym, analogicznej do metody pomiaru pojemności kondensatora. [А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, *Известия АН СССР* 176 (1934); 773 (1936); Б. Н. Кабанов, Р. В. Юдкевич, *ЖФХ* **13**, 813 (1939); А. И. Левин, В. И. Сотникова, *ЖФХ* **13**, 661 (1943)] (przyp. red. wydania rosyjskiego).

kationów w pobliżu katody jest mniejsze niż w pozostałej objętości roztworu. W miarę wzrostu gęstości prądu potencjał elektrody przesuwa się w stronę wartości ujemnych i szybkość wyładowywania kationów wzrasta. Zjawisko polaryzacji stężeniowej można łatwo stwierdzić dzięki temu, że maleje ona pod wpływem dowolnego czynnika zwiększającego szybkość dyfuzji w kierunku do lub od elektrody; mieszanie elektrolitu, wzrost jego stężenia, podwyższanie temperatury — powodują zmniejszenie wartości polaryzacji stężeniowej, jednak nie usuwają jej całkowicie*.

Kolejne procesy elektrodowe. Jeżeli elektrolit zawiera kilka rodzajów jonów dodatnich i ujemnych i jeżeli nie ma procesów komplikujących zjawisko, jak np. powstawanie stopu, każda reakcja jonowa będzie zachodziła kolejno w miarę osiągania odpowiedniego potencjału. W miarę wzrostu SEM przyłożonej z zewnątrz do elektrolizera potencjał elektrod ulega zmianie do chwili, aż jon o najniższym potencjale anodowym lub katodowym zacznie powstawać na anodzie lub, odpowiednio, wyładowywać się na katodzie.

Rozpatrzmy dla przykładu elektrolizę roztworu 1-molowego względem siarczanów cynkowego i miedziowego; potencjały wydzielania (redukcji) w tym roztworze wynoszą w przybliżeniu −0,77 V dla cynku i +0,34 V dla miedzi. Gdy potencjał katody, która może być metalem szlachetnym (np. platyną), w miarę stopniowego zwiększania zewnętrznej SEM staje się coraz bardziej ujemny, wtedy najpierw następuje wydzielanie miedzi, ponieważ potencjał wydzielania miedzi (+0,34 V) jest mniej ujemny niż potencjał wydzielania cynku. Jeżeli natężenie prądu wzrasta dalej, wydzielanie miedzi zachodzi szybciej, a potencjał staje się bardziej ujemny wskutek polaryzacji stężeniowej. Jeżeli elektroliza trwa tak długo, aż nastąpi prawie całkowite wyczerpanie jonów miedziowych z roztworu, wtedy potencjał katody przybiera wartość −0,77 wystarczająco ujemną, aby mogło się rozpocząć wydzielanie cynku. Jeżeli zamiast tego powiększyć do tego stopnia natężenie prądu, aby jony miedzi nie nadążały dopływać do katody w ilościach wystarczających do przeniesienia tego prądu, to potencjał elektrody przybierze wartość bardziej ujemną i będzie następowało jednoczesne wydzielanie miedzi i cynku. Należy pamiętać, że wszystkie roztwory

* Procesy elektrodowe, którym towarzyszy polaryzacja stężeniowa, nie zawsze odnoszą się do procesów nieodwracalnych w wąskim znaczeniu tego słowa. Jeżeli procesowi towarzyszy tylko zmiana stężenia i potencjał elektrody przybiera praktycznie wartość charakterystyczną dla stanu równowagi w roztworze o nowym stężeniu, które ustaliło się przy elektrodzie, to sam proces elektrodowy należy uważać za odwracalny, mimo że całe ogniwo pracuje w danym przypadku nieodwracalnie (przyp. red. wydania rosyjskiego).

wodne zawierają jony wodorowe i dlatego zawsze należy uwzględniać możliwość wydzielania wodoru, zwłaszcza gdy roztwór jest kwaśny. Określając wielkości potencjału wydzielania wodoru i szeregu innych substancji należy wziąć pod uwagę pewne inne, bardziej skomplikowane procesy, które zostaną rozpatrzone pokrótce w dalszym wykładzie.

Procesy anodowe zachodzą — ogólnie biorąc — podobnie jak katodowe. Pierwszy zajdzie proces wymagający najniższego potencjału dodatniego, bez względu na to, czy będzie to rozpuszczanie metalu, czy wyładowanie anionów. Na anodzie miedzianej, zanurzonej w zakwaszonym roztworze siarczanu miedziowego, są na przykład możliwe następujące procesy: 1) rozpuszczanie miedzi i tworzenie jonów miedziowych, zachodzące przy potencjale anody wynoszącym 0,34 V, 2) wyładowywanie jonów wodorotlenowych z wydzielaniem tlenu*, zachodzące w roztworze kwaśnym poczynając od potencjału około 1,2 V i 3) wyładowywanie jonów SO_4^{--}, wymagające prawdopodobnie bardzo wysokiego potencjału. Po przyłożeniu zewnętrznej SEM do układu zawierającego anodę miedzianą zachodzi najpierw rozpuszczanie anody; w warunkach normalnych wyładowywanie jonów wodorotlenowych, któremu towarzyszy wydzielanie tlenu, nie będzie zachodziło.

Następny z kolei proces wyładowywania anionów można wyjaśnić na przykładzie elektrolizy obojętnego roztworu jodku potasowego; elektrolit ten zawiera aniony jodowe i wodorotlenowe, których potencjały wyładowywania (potencjały utleniania) wynoszą odpowiednio około 0,54 i 0,81 V. Jeżeli podczas elektrolizy tego roztworu jako anody używa się platyny lub innego metalu obojętnego chemicznie, to wtedy najpierw będą się wyładowywały jony jodowe. Gdy jednak zasób tych jonów ulegnie wyczerpaniu lub gęstość prądu osiągnie tak wysoką wartość, że jony jodowe nie będą mogły dopływać dostatecznie szybko do anody, to rozpocznie się wyładowywanie jonów wodorotlenowych i wydzielanie tlenu.

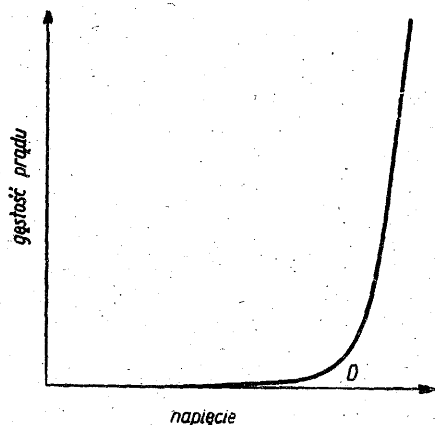
Należy tu zwrócić uwagę na pewne zjawisko związane z elektrolizą i wyładowywaniem się jonów, które nie zawsze jest rozumiane dostatecznie jasno. Należy wyraźnie odróżniać jony „przenoszące prąd“ do elektrod i jony, które się na nich wyładowują. Przenoszenie prądu w roztworze jest określone stężeniami i szybkościami różnych rodzajów jonów obecnych w roztworze, podczasu gdy o potencjale wyładowywa-

* W roztworach kwaśnych nie zachodzi przypuszczalnie wyładowywanie jonów OH^-, lecz wydzielanie tlenu z cząsteczek wody $H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2} O_2 + 2\varepsilon$ (przyp. red. wydania rosyjskiego).

nia decyduje głównie charakterystyczny dla danego roztworu potencjał odwracalny określonego rodzaju jonów ulegających wyładowywaniu. Oba aspekty tego zagadnienia są zupełnie niezależne i nie można ich ze sobą mylić. Dopóki chodzi o przenoszenie odpowiedniej ilości elektryczności przez roztwór w pobliżu elektrod, nieistotne jest, które jony pełnią odpowiednie funkcje. Na przykład w kwaśnym roztworze siarczanu miedziowego prąd w kierunku anody przenoszą prawie wyłącznie jony SO_4^{--}, w kierunku katody — przede wszystkim jony wodorowe, a tylko częściowo jony miedziowe; niemniej jednak, jeżeli gęstość prądu nie jest zbyt wysoka, to na katodzie mogą się wyładowywać jedynie jony miedziowe, a na anodzie platynowej w tym samym roztworze — jony wodorotlenowe, które biorą jedynie nieznaczny udział w przenoszeniu prądu [1].

Napięcie rozkładowe roztworów wodnych. Rozważania poprzednie opierały się na założeniu, że zmiany stężenia są głównym źródłem polaryzacji; jest to słuszne w przypadku wyładowywania większości kationów metali oraz dla pewnych anionów, np. chlorowców. Gdy jednak wyładowują się jony wodorowe i wodorotlenowe, to przepływowi znaczniejszego prądu towarzyszy polaryzacja znacznie przekraczająca swą wielkością polaryzację, której należałoby oczekiwać w przypadku zmian stężeniowych. To oraz inne ciekawe zjawiska można łatwo zaobserwować podczas pomiaru napięcia rozkładowego roztworu wodnego dowolnego kwasu lub zasady; systematyczne pomiary tego typu wykonał po raz pierwszy Le Blanc w 1893 r. Układ pomiarowy stosowany do tego celu jest podobny do przedstawionego na rysunku 107, lecz zamiast pomiaru potencjału każdej elektrody oddzielnie, wykonuje się pomiar napięcia wewnątrz elektrolizera. Wykonuje się to albo za pomocą woltomierza umieszczonego między elektrodami *A* i *B*, albo przez połączenie elektrod z potencjometrem. Zewnętrzną SEM zwiększa się stopniowo, notując jednocześnie natężenie płynącego prądu i napięcie na elektrodach. Jeżeli roztwór ma opór wystarczająco duży, to należy uwzględnić spadek potencjału w roztworze; jest on równy iloczynowi natężenia prądu i oporu elektrolitu, przez który płynie prąd. Otrzymane w ten sposób dane można interpretować graficznie, jak pokazano na rysunku 109, wykreślając zależność między gęstością prądu i spadkiem napięcia. Z rysunku widać, że napięcie początkowo szybko rośnie przy bardzo niskiej gęstości prądu, lecz w określonym punkcie następuje gwałtowny wzrost gęstości prądu, po czym napięcie nie ulega już dużym zmianom. Napięcie, przy którym następuje gwałtowny wzrost gęstości prądu (punkt *D* na rysunku 109) nosi nazwę *napięcia rozkładowego*.

W rzeczywistości krzywa zależności natężenia prądu od napięcia jest taka, że położenie punktu *D* nie da się określić dokładnie; według poglądów współczesnych punkt ten nie ma określonego znaczenia teoretycznego. Niemniej jednak wartość obserwowanego napięcia rozkładowego jest ciekawa, ponieważ daje ona przybliżoną minimalną wartość SEM, którą trzeba przyłożyć, aby uzyskać przepływ prądu o znacznym natężeniu przez elektrolit.



109. Zależność gęstości prądu od napięcia na elektrodach.

Za pomocą opisanej metody badano roztwory wodne kwasów i zasad, przy czym stwierdzono, że w przypadku stosowania elektrod z gładkiej platyny napięcie rozkładowe nie zależy od własności elektrolitu i ma wartość prawie stałą.

W tablicy 76 podano szereg danych doświadczalnych otrzymanych w różnych warunkach; jak widać, napięcia rozkładowe wszystkich tych roztworów są bliskie 1,7 V.

W każdym z podanych w tablicy przypadków przepływowi prądu towarzyszy wydzielanie wodoru i tlenu gazowego pod ciśnieniem atmosferycznym; teoretyczne napięcie, konieczne, aby oba te procesy zachodziły w jednym elektrolizerze, jest równe SEM odwracalnego ogniwa wodorowo-tlenowego. Jak wiadomo, ta SEM w przypadku wydzielania gazów o ciśnieniu atmosferycznym w zwykłych temperaturach powinna być równa, niezależnie od natury elektrolitu, około 1,23 V. Ponieważ rzeczywiste napięcie rozkładowe jest o wiele wyższe od tej wartości, więc staje się jasne, że przepływowi znaczniejszego prądu, potrzebnego do wyładowania jonu wodorowego i wodorotlenowego ze znaczną szybkością, towarzyszy stosunkowo duża polaryzacja.

Tablica 76

Napięcia rozkładowe roztworów wodnych kwasów i zasad

Kwas	Napięcie, V	Zasada	Napięcie, V
H_3PO_4	1,70	$N(CH_3)_4OH$	1,74
HNO_3	1,69	NH_4OH	1,74
H_2SO_4	1,67	NaOH	1,69
CCl_3CO_2H	1,66	KOH	1,67
$HClO_4$	1,65	$NH_2(C_2H_5)_2OH$	1,62

Fakt, że napięcie rozkładowe roztworów różnych kwasów i zasad ma tę samą wartość, doprowadził Le Blanca do wniosku, że w każdym przypadku na anodzie i katodzie zachodzą te same procesy elektrolityczne. Jedynym procesem, który może być wspólny dla wszystkich roztworów wodnych, jest rozkład wody — wyładowanie jonów wodorowych na katodzie i następnie wydzielanie wodoru w postaci gazu oraz wyładowanie jonów wodorotlenowych na anodzie, prowadzące do wydzielania tlenu gazowego. Na przykład jedynymi kationami w roztworze kwasu siarkowego są jony wodorowe i dlatego muszą się one wyładowywać na katodzie; spośród anionów w roztworze przeważają aniony siarczanowe i niewątpliwie one przenoszą prąd do anody, a wyładowują się jony wodorotlenowe, mimo ich bardzo małego stężenia w roztworze kwaśnym. Podobnie w roztworze wodorotlenku sodowego jony wodorotlenowe wyładowują się na anodzie, a na katodzie, zgodnie z poglądem Le Blanca, wyładowują się jony wodorowe, mimo że ich stężenie jest bardzo małe. Dokładniejszy obraz mechanizmu elektrolizy wody zostanie podany później.

Jeżeli powyższe rozumowanie jest słuszne, to należałoby oczekiwać, że napięcie rozkładowe roztworów obojętnych takich soli, jak siarczan sodowy i inne siarczany oraz azotany metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, powinno wynosić w przybliżeniu 1,7 V; w rzeczywistości jednak odpowiednie wartości są znacznie wyższe. Należy jednak pamiętać, że ponieważ roztwory te nie są zbuforowane, więc wyładowywanie jonów wodorowych powoduje alkalizowanie przestrzeni w pobliżu katody, a wyładowywanie jonów wodorotlenowych powoduje zakwaszanie przestrzeni w pobliżu anody. Wyładowywanie jonów wodorowych następuje zatem z roztworu bardziej alkalicznego, a jonów wodorotlenowych z roztworu bardziej kwaśnego — w porównaniu z roztworem w całej objętości elektrolitu; napięcie rozkładowe jest dlatego w tym przypadku wyższe niż 1,7 V. Ta zaś wartość byłaby słuszna, gdyby oba rodzaje jonów wyładowywały się z tego samego roztworu.

Napięcia rozkładowe kwasów chlorowcowych są niższe od 1,7 V, co wynika z danych zawartych w tablicy 77, dotyczących 1n roztworów kwasów chloro-, bromo- i jodowodorowego.

Produktami elektrolizy są tu wodór i odpowiedni chlorowiec, a nie tlen; wyładowywanie jonów chlorowców, jak widać, zachodzi łatwiej niż wyładowywanie jonów wodorotlenowych i ostatecznym wynikiem elektrolizy jest rozkład kwasu chlorowcowodorowego, a nie wody. W przypadku dłuższej elektrolizy, szczególnie gdy roztwory są rozcieńczone, napięcie rozkładowe rośnie do około 1,7 V; w takich warunkach zachodzi już elektroliza wody i gaz wydzielający się na anodzie zawiera

znaczne ilości tlenu. Należy zwrócić uwagę na fakt, że napięcia rozkładowe kwasów chlorowcowodorowych, podane w tablicy 77, są bardzo bliskie teoretycznych wartości odwracalnych, odpowiadających wyładowywaniu jonów wodorowych i odpowiednich jonów chlorowcowych.

Tablica 77
Napięcia rozkładowe jednonormalnych roztworów kwasów chlorowcowodorowych

Kwas	Napięcie, V
Chlorowodorowy	1,31
Bromowodorowy	0,94
Jodowodorowy	0,52

Polaryzacja towarzysząca wyładowywaniu tych jonów na elektrodach platynowych jest więc mała. Dlatego stosunkowo wysoka polaryzacja towarzysząca elektrolizie innych kwasów powinna być związana z wyładowywaniem jonów wodorotlenowych i wydzielaniem tlenu. Tłumaczy to zjawisko, że podczas elektrolizy kwasu chlorowodorowego przede wszystkim wydziela się chlor, a nie tlen, chociaż teoretycznie — gdyby nie było polaryzacji — jony wodorotlenowe powinny by się wyładowywać przy około 1,2 V, tj. przed jonami chlorowymi, których wyładowywanie następuje przy 1,3 V.

Nadnapięcie. Na gładkich elektrodach platynowych napięcie rozkładowe wodnego roztworu kwasu lub zasady wynosi około 1,7 V; wartość ta jednak ulega zmianie, jeżeli zamiast platyny użyjemy innego metalu elektrodowego. Ta zależność napięcia rozkładowego i potencjału od natury elektrody była znana od wielu lat, lecz nie badano jej systematycznie do roku 1899, gdy Caspari [2] oznaczył dla szeregu różnych metali potencjały, przy których następuje widoczne wydzielanie się wodoru i tlenu odpowiednio na katodach i anodach. Różnica między wartością potencjału elektrody, odpowiadającą rozpoczęciu widocznego wydzielania gazu i teoretycznie odwracalną wartością, została nazwana *nadnapięciem**. Wielkość potencjału, przy którym następuje dostrzegalne wydzielanie się wodoru lub tlenu w postaci pęcherzyków, nie ma żadnego znaczenia teoretycznego, chociaż jest ona bliska potencjałowi, od którego zaczyna się przepływ znacznego prądu (por. punkt *D* na rys. 109). Jednak wyniki te mają pewną wartość praktyczną w związku

* Caspari zaproponował termin „Überspannung", który tłumaczymy jako „nadnapięcie".

z możliwością wydzielania się wodoru jako jednego z dwu procesów podczas redukcji elektrolitycznej i wydzielania metali. Nadnapięcie odpowiadające początkowi wydzielania gazu nazwano „nadnapięciem minimalnym" w celu odróżnienia go od nadnapięcia charakterystycznego dla określonej gęstości prądu. Jednak przymiotnik minimalny może powodować nieporozumienia, ponieważ wydzielanie wodoru jest możliwe i w przypadku niższych nadnapięć; dlatego dalej będziemy używali określenia: nadnapięcie, odpowiadające początkowi wydzielania pęcherzyków gazu, gdyż oddaje ono dokładniej wielkość, która podlega pomiarowi. W tablicy 78 podano pewne dane otrzymane podczas pomiarów nadnapięcia wodoru i tlenu na szeregu katod w 1n roztworze kwasu siarkowego i anod w 1n roztworze wodorotlenku potasowego w zwykłych temperaturach*.

Wartości nadnapięcia, odpowiadające początkowi wydzielania pęcherzyków, nie są dokładnie określone, ponieważ trudno je odtworzyć; ulegają one często zmianom w procesie elektrolizy i oprócz tego zależą od stanu powierzchni elektrody. To ostatnie zjawisko występuje szczególnie wyraźnie przy porównaniu nadnapięcia na platynie gładkiej i platynowanej. Nadnapięcie wodoru, odpowiadające początkowi wydzielania pęcherzyków, jest prawie niezależne od *pH*, chociaż wykazuje niewielki spadek w roztworach zasadowych. Nadnapięcie anodowe jest jeszcze trudniej odtwarzalne niż nadnapięcie wodoru; istnieje mało konkretnych danych o wpływie *pH* na to zjawisko. Napięcia rozkładowe roztworów kwaśnych i alkalicznych są w przybliżeniu jednakowe. Nadnapięcie katodowe i anodowe ulega obniżeniu przy wzroście temperatury; spadek ten wynosi zwykle około 2 mV na 1°C.

Z danych w tablicy 77 wynika, że wydzielaniu chlorowców na anodzie platynowej towarzyszy niewielka polaryzacja.

Możliwość prowadzenia prac doświadczalnych nad nadnapięciem towarzyszącym wyładowywaniu jonów wodorotlenowych jest ograniczona tym, że wiele metali ulega działaniu wydzielających się chlorowców i przechodzi wtedy do roztworu; jednak można przypuszczać, że na większości anod, z wyjątkiem węglowych, nadnapięcie chlorowców jest bardzo małe.

Ze względu na to, że początek wydzielania pęcherzyków odpowiada niezbyt określonej szybkości wyładowywania jonów wodorowych i wodorotlenowych, obecnie pomiary nadnapięcia wykonuje się przy określonych gęstościach prądu; pozwala to na dokładniejsze porównywanie wartości nadnapięcia, tj. dodatkowego potencjału, który należy przy-

* Anody są w danym przypadku pasywne i nie rozpuszczają się w istotnym stopniu; patrz rozdział XIV.

łożyć do różnych elektrod, aby uzyskać tę samą szybkość wyładowywania jonów w każdym przypadku. Szczegóły metody pomiaru i analiza wyników zostaną podane po rozpatrzeniu ogólnego zagadnienia mechanizmu procesów elektrodowych.

Tablica 78

Nadnapięcia odpowiadające początkowi wydzielania pęcherzyków gazu na katodzie i anodzie

Elektroda	tt °C	Nadnapięcie, V	
		wodoru	tlenu
Platyna platynowana	1770	~0,00	0,25
Pallad	1552	~0,00	0,43
Złoto	1064	0,02	0,53
Żelazo	1538	0,08	0,25
Platyna gładka	1770	0,09	0,45
Srebro	961	0,15	0,41
Nikiel	1454	0,21	0,06
Miedź	1084	0,23	—
Kadm	320	0,48	0,43
Cyna	231	0,53	—
Ołów	327	0,64	0,31
Cynk	419	0,70	—
Rtęć	-38	0,78	—

Nadnapięcie wydzielania metali. Chociaż zmiany stężenia są przypuszczalnie najważniejszym źródłem polaryzacji towarzyszącej wydzielaniu metali na katodzie, to jednak i w tym przypadku niewątpliwie istnieje nadnapięcie wywołane innymi przyczynami. Nadnapięcie to jest z reguły niewielkie, chociaż np. w przypadku wydzielania żelaza, kobaltu i niklu ze znacznymi szybkościami jest ono znaczne i ma wartość od 0,2 do 0,3 V; zachowanie się metali grupy żelaza jest pod tym względem wyjątkowe. Przypuszczalnie i inne metale VIII grupy układu okresowego wymagają określonego nadnapięcia do wydzielania się ze znaczną szybkością, lecz brak jest na to odpowiednich danych. Można dodać jeszcze, że rozpuszczaniu anod żelaznych, kobaltowych i niklowych towarzyszy również znaczna polaryzacja. Jest ona wystarczająco duża w zwykłych temperaturach, lecz szybko maleje w miarę wzrostu temperatury. Anody z tych metali łatwo ulegają pasywacji i rozpuszczanie ich zostaje zupełnie zahamowane. Takie zachowywanie się metali podczas polaryzacji anodowej zostanie dokładniej omówione w rozdziale XIV.

W pewnych przypadkach, gdy metal osadza się na elektrodzie z innego materiału, np. srebro na platynie czy rtęć na platynie lub tantalu,

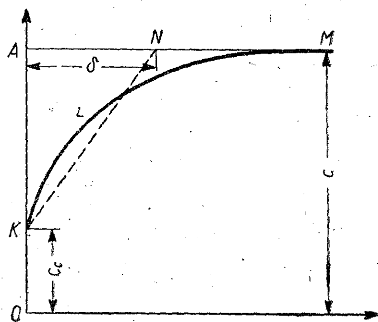
obserwuje się jeszcze jeden rodzaj polaryzacji. Potencjał, przy którym następuje osadzenie, przekracza wartość odwracalną stosunkowo znacznie, lecz w miarę pokrywania powierzchni elektrody metalem osadzanym, potencjał spada do wartości normalnej.

Mechanizm zjawisk anodowych i katodowych. Po krótkim przeglądzie prostszych zjawisk występujących na anodach i katodach, przed dokładniejszym ich omówieniem należy rozpatrzyć ogólnie zagadnienie procesów zachodzących na elektrodach podczas przepływu znaczniejszego prądu. Gdy potencjał elektrody ma wartość charakterystyczną dla stanu równowagi, to między materiałem elektrody i jonami jej w roztworze istnieje równowaga; wtedy prędkość, z jaką jony przechodzą z elektrody do roztworu, jest równa prędkości przechodzenia ich w kierunku przeciwnym (por. str. 295). Dlatego w stanie równowagi nie ma prądu wypadkowego, mimo że w rzeczywistości prądy sobie równoważne płyną w kierunkach przeciwnych. Jeżeli chcemy, aby elektroda była anodą lub katodą układu elektrolitycznego, w którym ma płynąć prąd, to różnica potencjałów między elektrodą i elektrolitem powinna ulec takiej zmianie, aby szybkość odpowiedniego procesu wzrosła; związek między natężeniem prądu i potencjałem zależy zasadniczo od natury powolnego etapu, który decyduje o szybkości procesu elektrodowego.

Ciągły proces wyładowywania jonów na katodzie można umownie rozbić na trzy zasadnicze etapy: 1) przeniesienie jonów z wnętrza roztworu do warstwy elektrolitu stykającej się z elektrodą dzięki dyfuzji lub wskutek innego zjawiska; 2) wyładowywanie jonów na elektrodzie prowadzące do utworzenia atomów i 3) przejście atomów w zwykłą trwałą postać wydzielonej na elektrodzie substancji. Na przykład w przypadku wydzielania metalu trzeci etap odpowiada ruchowi atomów od punktów, w których wydzieliły się, do trwałych położeń w sieci krystalicznej. Jeżeli będziemy rozpatrywali wydzielanie wodoru, to odpowiednim procesem będzie łączenie atomów i tworzenie cząsteczek wodoru, który może się następnie wydzielać w postaci pęcherzyków gazu o ciśnieniu atmosferycznym. Każdy z wymienionych trzech etapów może być powolny, a więc może decydować o szybkości danego procesu elektrodowego. Nawet dla tej samej reakcji elektrodowej w różnych warunkach różne etapy mogą określać jej szybkość. Wpływ powolnego przebiegu każdego z omówionych trzech etapów na proces wydzielania metalu zostanie kolejno rozpatrzony; zagadnienia nadnapięcia wodoru i tlenu są bardziej skomplikowane i dlatego zostaną omówione osobno.

Dyfuzja jonów jako proces powolny. Jeżeli dyfuzja jest etapem decydującym o szybkości procesu wyładowywania jonów, to wynikiem tego jest tzw. polaryzacja stężeniowa. Wskutek stosunkowo powolnego

przebiegu dyfuzji stężenie (i aktywność) jonów przy powierzchni elektrody jest inne niż w całej objętości roztworu; powstaje więc gradient stężenia w kierunku od elektrody do roztworu. Gradient ten rozciąga się w głąb roztworu na pewną odległość*, jak to ilustruje rysunek 110 (krzywa *KLM*), gdzie *K* oznacza stężenie (c_c) przy elektrodzie, a *M* — stężenie (c) w całej objętości roztworu. Jednak zamiast tego gradientu wygodnie jest rozpatrywać równy mu gradient liniowy *KN*; wtedy odległość między *A* i *N* nazywamy umownie *grubością warstwy dyfuzyjnej* [3]. Rzeczywista warstwa dyfuzyjna rozciąga się od *K* do *M*, lecz zwykle nazwę tę stosuje się do *AN***.



110. Zależność stężenia elektrolitu w warstwie dyfuzyjnej od odległości od powierzchni elektrody.

Zgodnie z prawem Ficka szybkość dyfuzji jonów danego rodzaju przez warstwę *AN* wyraża się wzorem

$$\frac{dc}{dt} = \frac{AD}{\delta}(a - a_c) , \tag{1}$$

gdzie *A* oznacza powierzchnię elektrody, *D* — współczynnik dyfuzji jonów i δ — grubość hipotetycznej warstwy dyfuzyjnej; aktywności omawianych jonów po obu stronach warstwy, tj. od strony roztworu i od strony powierzchni elektrody, oznaczono odpowiednio przez a i a_c***.

---

* Odległość ta zależy od szybkości mieszania: im jest ono intensywniejsze, tym odległość jest mniejsza. Gdy nie ma mieszania (np. gdy roztwór unieruchomić za pomocą żelatyny lub agaru), to grubość warstwy dyfuzyjnej przy przepływie prądu rośnie bez przerwy, aż wreszcie osiąga odległość od elektrody do granicy cieczy (przyp. red. wydania rosyjskiego).

** Obraz warstwy dyfuzyjnej przedstawiony w tekście stanowi duże przybliżenie, sprzeczne z hydrodynamiką. Niedawno W. G. Lewicz [*ЖФХ* **18**, **335** (1944)] podał ilościową teorię przenoszenia substancji w roztworze mieszanym; teoria ta ma duże znaczenie dla wyjaśnienia zjawiska polaryzacji stężeniowej. Opiera się ona na rzeczywistym obrazie warstwy dyfuzyjnej i, nie posługując się fałszywym pojęciem o nieruchomości warstwy, wskazuje, że grubość warstwy, w której zachodzi dyfuzja w cieczy mieszanej, jest znacznie mniejsza od grubości warstwy w cieczy, w której ruch jest powolny. Rozumowanie dalsze, posługujące się pojęciem warstwy dyfuzyjnej, prowadzi w pewnych przypadkach do błędnych wyników (przyp. red. wydania rosyjskiego).

*** Mimo że prawo Ficka wyrażono początkowo za pomocą stężeń, nie ulega wątpliwości, że o dyfuzji decyduje różnica potencjałów termodynamicznych między dwoma punktami roztworu; dyfuzję określają więc raczej różnice aktywności niż różnice stężeń.

[Tę uwagę autora można poddać w wątpliwość, bowiem aktywność jest pojęciem termodynamicznym i nie zawsze może być stosowana do procesów niestatycz-

Gdy na katodzie zostanie osiągnięty stan równowagi, to szybkość wyładowywania jonów będzie równa szybkości ich dyfuzji do elektrody wyrażonej równaniem (1). Niech I oznacza gęstość prądu, wtedy A w równaniu (1) równe będzie jedności i szybkość wyładowywania jonów będzie równa $\frac{I}{nF}$, gdzie n oznacza liczbę elektronów uczestniczących w procesie wyładowywania jonu* a F — stałą Faradaya; zatem

$$\frac{I}{nF} = \frac{D}{\delta}(a - a_c)\,, \tag{2}$$

skąd

$$I = \frac{DnF}{\delta}(a - a_c)\,. \tag{3}$$

Podczas wyprowadzania tej zależności założono, że jony wyładowujące się dochodzą do elektrody tylko pod wpływem dyfuzji; jednak część kationów może dochodzić do elektrody dzięki normalnej wędrówce w polu elektrycznym. Jeżeli t_+ oznacza liczbę przenoszenia wyładowującego się kationu w obszarze warstwy dyfuzyjnej, to szybkość z jaką jony dochodzą do elektrody o powierzchni jednostkowej, wynosi $\frac{t_+ I}{nF}$; w stanie równowagi szybkość wyładowywania się jonów jest równa sumie szybkości dyfuzji i wędrówki w polu, a więc

$$\frac{I}{nF} = \frac{D}{\delta}(a - a_c) + \frac{t_+ I}{nF}\,, \tag{4}$$

skąd

$$I = \frac{DnF}{(1 - t_+)\,\delta}(a - a_c) = \frac{DnF}{t\delta}(a - a_c)\,, \tag{5}$$

gdzie t podstawione zamiast $1 - t_+$ wyraża sumę liczby przenoszenia (w warstwie dyfuzyjnej) wszystkich jonów oprócz tego, który się wyładowuje. Zastępując dla uproszczenia mnożnik $\frac{nF}{t\delta}$ w równaniu (5)

---

nych. Odstępstwa od praw dyfuzji w roztworach rzeczywistych mogą się tłumaczyć zależnością współczynnika dyfuzji od stężenia roztworu (przyp. red. wydania rosyjskiego)].

* W przypadku osadzania metali n jest równe wartościowości jonu; stosujemy tu bardziej ogólną postać oznaczeń w związku z tym, że wyprowadzane równania zostaną wykorzystane i dla innych (oprócz osadzania metali) procesów elektrodowych.

przez k otrzymamy

$$I = k(a - a_c),$$

skąd

$$a_c = a - \frac{I}{k}. \tag{6}$$

Jeżeli, z wyjątkiem dyfuzji, wszystkie procesy zachodzące przy elektrodzie są procesami szybkimi, to potencjał katodowy będzie prawie identyczny z wartością odwracalną potencjału dla aktywności jonów, równej a_c, tj. rzeczywistej wartości aktywności przy powierzchni elektrody; a zatem

$$E_c = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_c .$$

W przypadku gdy prąd nie płynie przez układ, o potencjale odwracalnym elektrody decyduje aktywność a jonów w całej objętości roztworu, a więc

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a .$$

Wartość liczbowa polaryzacji stężeniowej ΔE jest równa różnicy między E i E_c, tj.

$$\Delta E = E - E_c = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a}{a_c};$$

podstawiając wartość a_c z równania (6) otrzymamy*

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{ka}{ka - I}. \tag{7}$$

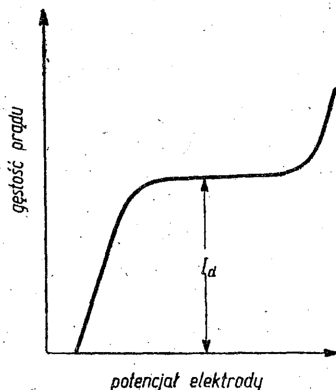
---

* Dla pewnych ważnych praktycznie układów równanie wynikające ze wspomnianej wyżej teorii (patrz przyp. red. wydania rosyjskiego na str. 524) pozwala na obliczenie polaryzacji stężeniowej bez stosowania dowolnych stałych. Obliczenie to można wykonać do końca dla elektrody o kształcie płytki, którą opływa strumień cieczy, i dla obracanej elektrody o kształcie tarczy. W tym przypadku otrzymuje się równanie zależności natężenia prądu od różnicy stężeń, które wspólnie z równaniem Nernsta (tj. przy założeniu, że elektroda znajduje się w stanie równowagi z roztworem przylegającym bezpośrednio do powierzchni elektrody) daje następujące wyrażenie w przypadku, gdy jon dyfunduje i gdy w roztworze nie ma innych jonów o tym samym znaku:

$$\Delta E = -\frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{1{,}61 I \nu^{\frac{1}{6}} D^{\frac{1}{3}} z_2}{nFD_1 c\, \omega^{\frac{1}{2}} (z_1 + z_2)} \right),$$

Z równania tego wynika, że wartość polaryzacji stężeniowej przy danej gęstości prądu jest tym mniejsza, im większa jest aktywność (lub stężenie) jonów w objętości roztworu; następnie ΔE można zmniejszyć przez zwiększenie czynnika k, co można osiągnąć albo przez zmniejszenie grubości warstwy dyfuzyjnej, np. stosując mieszanie roztworu, albo przez zwiększanie współczynnika dyfuzji jonów D, np. dzięki podwyższeniu temperatury.

Z ogólnej postaci równania (7) wynika, że dla stosunkowo małych wartości I polaryzacja stężeniowa jest mała i w przybliżeniu proporcjonalna do I; jednak jeżeli rosnący prąd osiąga określoną wartość, to następuje stan, w którym ΔE rośnie szybko. Oczywiście nastąpi to zgodnie z równaniem (7) wtedy, gdy wartość I zbliży się do wartości ka. Istotnie, gdy I jest równe ka, to polaryzacja stężeniowa powinna teoretycznie wzrosnąć do nieskończoności. W rzeczywistości, jak widać z rysunku 111, potencjał rośnie tylko do wartości skończonej, tj. do chwili osiągnięcia wartości wystarczającej do wyładowania jeszcze jakiegoś innego kationu, np. jonu wodorowego. Gęstość prądu, przy której zachodzi gwałtowny skok potencjału, nosi nazwę *granicznej gęstości prądu* I_d, ponieważ odpowiada ona granicznej (maksymalnej)



111. Graniczna gęstość prądu I_d.

---

gdzie ν oznacza lepkość kinematyczną cieczy, która w rozcieńczonych roztworach wodnych wynosi 0,01 $cm^2 sek^{-1}$; ω — prędkość kątową obracającej się tarczy, równą $2\pi m$, gdzie m liczba obrotów na sekundę; c — stężenie jonów reagujących w objętości roztworu w molach na 1 cm^3; D_1 — współczynnik dyfuzji tych jonów; D — efektywny współczynnik dyfuzji elektrolitu, $D = \frac{(z_1+z_2) D_1 D_2}{z_1 D_1 + z_2 D_2}$; D_2 — współczynnik dyfuzji drugiego jonu; z_1 i z_2 — wartościowości kationu i anionu.

W przypadku gdy cząsteczka dyfundująca nie niesie naboju lub gdy dyfunduje jon, znajdujący się w obecności innych jonów o tym samym znaku, otrzymamy równanie prostsze

$$\Delta E = -\frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{1{,}61 I \nu^{\frac{1}{6}}}{n F D_1^{\frac{2}{3}} \omega^{\frac{1}{2}} c} \right).$$

W równaniach tych nie ma dowolnych stałych w odróżnieniu od równania (7), w których wielkość δ zawartą w k można oznaczyć jednak tylko z tego właśnie równania (7) [*ЖФХ* **23**, 428 (1949)] (przyp. red. wydania rosyjskiego).

prędkości, z jaką dane jony mogą się wyładowywać w danych warunkach doświadczalnych. Jeżeli próbuje się przekroczyć tę wartość, potencjał musi wzrosnąć do wielkości, przy której stanie się możliwy jeszcze jakiś inny proces katodowy. Wartość granicznej gęstości prądu określa się przez przyrównanie ka do I_d i podstawienie $\frac{DnF}{t\delta}$ zamiast k. Wtedy

$$I_d = \frac{DnF}{t\delta} a; \tag{8}$$

a więc I_d jest proporcjonalne do aktywności lub stężenia wyładowujących się jonów. Porównanie tego wyrażenia z równaniem (5) wykazuje, że po osiągnięciu granicznej gęstości prądu stężenie jonów przy elektrodzie spada do zera; oczywiście, wtedy szybkość dyfuzji jonów do elektrody powinna osiągnąć maksimum.

Jeżeli w równaniu (7) podstawić I_d zamiast ka, to

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d}{I_d - I}. \tag{9}$$

Wielkość polaryzacji stężeniowej wyraża się często za pomocą tego równania [4].

G r u b o ś ć   w a r s t w y   d y f u z y j n e j. Ponieważ wielkość prądu granicznego łatwo można określić doświadczalnie przez stopniowe powiększanie gęstości prądu aż do chwili, gdy nastąpi gwałtowny wzrost potencjału (rys. 111), więc równanie (8) można wykorzystać do obliczenia grubości warstwy dyfuzyjnej. W tym celu korzystne jest wprowadzenie do roztworu nadmiaru obojętnego elektrolitu, który by przenosił praktycznie cały prąd; w takich warunkach t równe jest jedności i równanie (8) przybiera następującą postać:

$$I_d = \frac{DnF}{\delta} a. \tag{10}$$

Prąd graniczny, odpowiadający równaniu (10), często jest nazywany *prądem dyfuzyjnym*, ponieważ stanowi on miarę maksymalnej szybkości, z jaką wyładowujące się jony mogą być dostarczane do elektrody za pośrednictwem samej dyfuzji.

Z równania tego wynika, że

$$\delta = \frac{DnF}{I_d} a. \tag{11}$$

Dzięki zależności $D = \frac{\lambda RT}{F^2}$ można wyrazić współczynnik dyfuzji, który

ma wymiar $cm^2 sek^{-1}$, za pomocą przewodnictwa równoważnikowego (wymiar $\Omega^{-1} cm^2$)

$$\delta = \frac{\lambda RT}{F} \cdot \frac{nc}{I_d},$$

gdzie aktywność a występującą w równaniu (11) zastąpiono stężeniem jonów w całej objętości roztworu (c). Jeżeli podstawimy wartość R w dżulach, tj. 8,313, i F w kulombach, tj. 96 500, to grubość warstwy dyfuzyjnej wyniesie

$$\delta = 8{,}62 \cdot 10^{-5} \frac{\lambda Tnc}{I_d} \text{ cm}, \tag{12}$$

przy czym stężenie c wyraża się w gramojonach na cm^3 roztworu*.

Chociaż równanie (12) i poprzednie wyprowadzono dla procesu elektrodowego polegającego na wyładowaniu kationu, można je również stosować dla dowolnego procesu katodowego, w którym dyfuzja stanowi etap określający szybkość całego procesu. Z procesów takich ciekawa jest redukcja elektrolityczna i to szczególnie wtedy, gdy w układzie rozpatrywanym proces zachodzi praktycznie przy odwracalnym potencjale utleniająco-redukującym. Jeżeli np. roztwór zawiera jony żelazowe, to mogą być one redukowane katodowo do jonów żelazawych i potencjał jest praktycznie określony przez stosunek aktywności obu rodzajów jonów w bezpośredniej bliskości elektrody, np. platynowej. W miarę postępu redukcji ubytek jonów trójwartościowych jest kompensowany przez dyfuzję, lecz stężenie ich przy powierzchni elektrody będzie zawsze mniejsze niż w całej objętości roztworu. Gdy gęstość prądu wzrośnie do wartości granicznej, stężenie jonów żelazowych przy katodzie spadnie do zera i szybkość dyfuzji jonów do elektrody jest maksymalna w danych warunkach. Równania (10) i (11) będą zatem słuszne i w tym szczególnym przypadku, podobnie jak i w innych analogicznych procesach re-

* Wzór (12) pozwala na doświadczalne — wychodząc z oznaczeń prądu granicznego — określenie wielkości δ, nazywanej umownie grubością warstwy dyfuzyjnej (rys. 110). Równanie W. G. Lewicza pozwala na obliczenie teoretyczne tej wielkości dla obracającej się elektrody o postaci tarczy

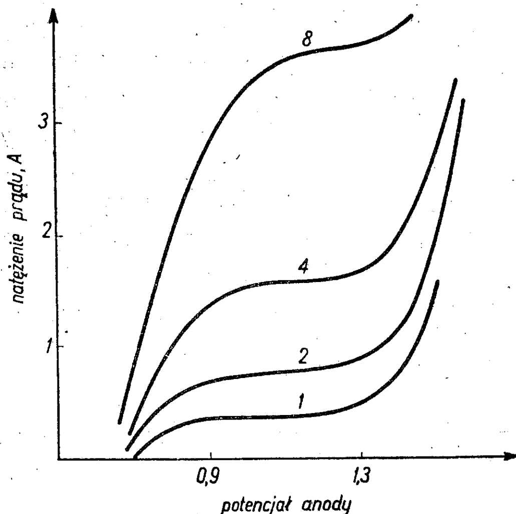
$$\delta = 1{,}61 D^{\frac{1}{3}} \nu^{\frac{1}{6}} \omega^{-\frac{1}{2}},$$

gdzie ν i ω oznaczają te same wielkości, co i w przypisie na str. 527. Równanie to wykazuje dobrą zgodność z doświadczeniem [*ЖФХ* 22, 53 (1948); 23, 428 (1949)]. Jak więc widać, dokładna teoria w odróżnieniu od omawianej teorii Nernsta prowadzi do wniosku, że δ musi zależeć od współczynnika dyfuzji D (przyp. red. wydania rosyjskiego).

dukcji katodowej, pod warunkiem, że równowaga decydująca o potencjale szybko się ustala na elektrodzie. W przypadku takich procesów n odpowiada różnicy liczby elektronów w stanie zredukowanym i utlenionym.

Rozumowanie przeprowadzone wyżej nie ma żadnych cech, które by ograniczały je tylko do reakcji na katodzie albo tylko do reakcji jonowych. Rozumowanie to jest słuszne dla dowolnych procesów elektrodowych, tj. dla procesu anodowego, a więc utleniania, oraz dla procesu katodowego, tj. redukcji, przy czym terminu utleniania i redukcja używa się tu w najszerszym znaczeniu tych słów. Rzeczą istotną jest, aby stężenie reagenta w tym procesie malało wskutek reakcji elektrodowej i aby równowaga decydująca o potencjale była osiągana wystarczająco szybko.

Podstawowe równanie (10) stosuje się np. do odwracalnego utleniania jonów żelazawych na żelazowe, żelazocyjanowych na żelazicyjanowe, jodkowych na jod itd. oraz do odpowiednich reakcji redukcji. Stosuje się poza tym do utleniania i redukcji substancji niezjonizowanych, np. hydrochinonu i chinonu, które wywołują określone utleniająco-redukujące potencjały elektrodowe.



112. Prądy graniczne w roztworach chlorku żelazawego.

Liczne doświadczenia potwierdziły przybliżoną słuszność równania (10); stwierdzono mianowicie, że graniczna gęstość prądu jest proporcjonalna do stężenia substancji wydzielanych na elektrodzie. Fakt ten ilustrują krzywe na rysunku 112, które wykazują zmianę potencjału anody platynowej w miarę wzrostu natężenia prądu w kolejnym szeregu roztworów chlorku żelazawego w 1,5n roztworze kwasu solnego, przy czym stężenia chlorku żelazawego w tym roztworze wyrażają się kolejno stosunkiem 1 : 2 : 4 : 8. Z rysunku tego widać, że prądy graniczne, którym odpowiadają poziome części krzywych, rosną prawie w takim samym stosunku [5]. Pomiary wykonano w temperaturze 27°C; w tej temperaturze przewodnictwo jonów żelazawych w 1,5n roztworze kwasu solnego wy-

nosi około 40 $\Omega^{-1}cm^2$; można zatem za pomocą równania (12) obliczyć grubość warstwy dyfuzyjnej dla różnych roztworów chlorku żelazawego. Wyniki tych pomiarów podano w tablicy 79.

Tablica 79

Grubość warstwy dyfuzyjnej w roztworach chlorku żelazawego

Stężenie $FeCl_2$, mole/cm³	I_d, A	δ, cm
$0{,}250 \cdot 10^{-3}$	0,355	0,050
$0{,}125 \cdot 10^{-3}$	0,177	0,050
$0{,}0625 \cdot 10^{-3}$	0,081	0,054
$0{,}0312 \cdot 10^{-3}$	0,038	0,058

Z tablicy wynika, że mimo ośmiokrotnej zmiany stężenia efektywna grubość warstwy dyfuzyjnej ulega małym zmianom i wynosi około 0,05 cm. Powierzchnia elektrody używanej w tych badaniach wynosiła 66 cm^2, jednak bliskie wartości δ otrzymano również w przypadku elektrod o znacznie mniejszych rozmiarach. Grubość warstwy dyfuzyjnej zależy w pewnym stopniu od rozmiarów elektrody, lecz wpływ ten jest niewielki*. Wartość δ bliską 0,05 cm stwierdzono badając różne typy procesów elektrolitycznych, a mianowicie wydzielanie metali, wyładowywanie anionów i elektrolityczne utlenienie i redukcję w nie mieszanych roztworach wodnych w zwykłych temperaturach**.

* Wielkość δ nie zależy od rozmiarów elektrody i od położenia rozpatrywanego miejsca na jej powierzchni, z wyjątkiem szczególnego przypadku obracającej się tarczy (elektrody) pod warunkiem, że promień tarczy jest duży w porównaniu z jej grubością i wielkością δ. W innych przypadkach, np. gdy strumień cieczy wpływa na krawędź elektrody, δ maleje przy zbliżaniu się do krawędzi (przyp. red. wydania rosyjskiego).

** Należy podkreślić, że wielkość δ, a więc prąd graniczny i polaryzacja stężeniowa, zależą od szybkości mieszania, tj. mają określoną wartość jedynie przy określonej szybkości poruszania się elektrody względem roztworu. Teoretycznie, gdy nie ma ruchu, δ i ΔE dla elektrody płaskiej przybierają wartości nieskończenie wielkie. Praktycznie, gdy nie ma mieszania, zachodzi tzw. rzeczywista konwekcja, zależna od zmian temperaturowych i innych bardziej złożonych przyczyn; jest ona trudno odtwarzalna w układzie i nieokreślona, a wywołuje powstawanie nieodtwarzalnych wartości δ, I_d i ΔE. Samoistne mieszanie można wyeliminować całkowicie tylko za pomocą specjalnych środków, jak np. dodanie do roztworu żelatyny lub agaru. W takim przypadku równanie (13) nie stosuje się zupełnie, ponieważ przy całkowitym braku mieszania grubość warstwy dyfuzyjnej dla dużej płaskiej elektrody będzie rosła bez przerwy w czasie i prąd graniczny będzie stale malał. Dlatego nie ma sensu pomiar tych wielkości, gdy nie sprecyzowano warunków mieszania (przyp. red. wydania rosyjskiego).

Dla większości jonów przewodnictwo równoważnikowe w roztworach o znacznym stężeniu wynosi około 50 $\Omega^{-1}cm^2$ i jeżeli przyjąć wartość δ za równą 0,05 cm w temperaturze 20°C, to z równania (12) otrzymamy po przekształceniu

$$I_d = 0{,}025cn, \tag{13}$$

gdzie c oznacza stężenie substancji reagującej elektrochemicznie w molach lub gramojonach na litr, przy czym graniczną gęstość prądu I_d wyraża się w amperach na cm^2 [6]. Równanie (13) stosuje się do dowolnych jonów lub cząsteczek, których współczynnik dyfuzji wynosi $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ $cm^2 sek^{-1}$ lub 1,1 $cm^2 doba^{-1}$, tzn. że równy jest współczynnikowi dyfuzji szeregu substancji w zwykłych temperaturach. Jeżeli współczynnik dyfuzji danej substancji jest większy lub mniejszy od tej wartości, współczynnik 0,025 w równaniu (13) proporcjonalnie rośnie lub maleje. Na przykład dla chinonu D wynosi około 0,8 $cm^2 doba^{-1}$ i odpowiednia postać równania (13) przekształca się następująco:

$$I_d = 0{,}018cn;$$

w tym przypadku $n = 2$ i wartość gęstości prądu granicznego wynosi 0,036c.

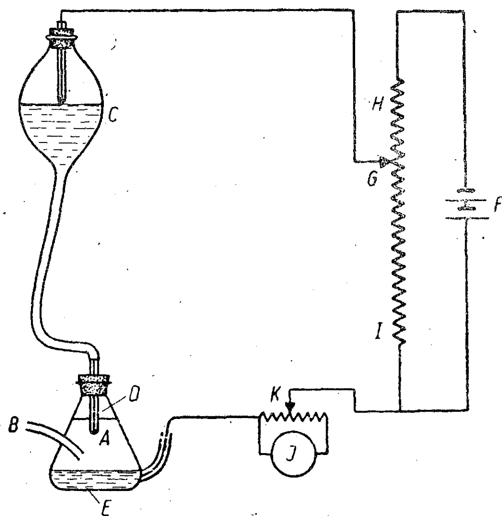
Mimo że równanie (13) jest jedynie przybliżone, ma ono znaczenie praktyczne, ponieważ można go użyć do obliczania granicznej gęstości prądu podczas wydzielania metalu albo utleniania czy redukcji elektrolitycznej w roztworze o znanym stężeniu. Jeżeli potencjał, przy którym zachodzi dany proces, jest znacznie niższy od wartości potencjału innego możliwego procesu, jak np. wydzielania wodoru na katodzie lub wydzielania tlenu lub chlorowca na anodzie, to wydajność prądowa będzie równa 100% aż do momentu, w którym zostanie przekroczona graniczna gęstość prądu. Jeżeli gęstość prądu wzrośnie powyżej wartości granicznej w danych warunkach, to wydajność prądowa procesu zasadniczego musi spaść poniżej 100% i część prądu zostanie wykorzystana przez inną reakcję. Należy, oczywiście, pamiętać, że podczas elektrolizy stężenie w roztworze substancji wydzielającej się na elektrodzie musi maleć, jeżeli nie jest ono w jakikolwiek sposób uzupełniane. Wynika stąd, że graniczna gęstość prądu, odpowiadająca 100%-owej wydajności dla danej substancji, będzie stopniowo malała.

W p ł y w   t e m p e r a t u r y   i   m i e s z a n i a. Jeżeli roztwór jest mieszany w jakikolwiek sposób albo jeżeli rośnie jego temperatura, to efektywna grubość warstwy dyfuzyjnej maleje. Spadek grubości warstwy dyfuzyjnej następujący podczas mieszania zależy nie tylko od szybkości mieszania, lecz również i od konstrukcji urządzenia mieszającego. Niezależnie jednak od użytego sposobu mieszania warstwa dyfuzyjna nie

może zniknąć zupełnie w żadnym przypadku; gęstość jej dąży do wartości granicznej wynoszącej około 0,001 cm.

Zagadnienie wpływu temperatury na grubość warstwy dyfuzyjnej nie jest jeszcze całkowicie wyjaśnione; według doświadczeń autora grubość warstwy dyfuzyjnej w mieszanym roztworze w temperaturze 20°C jest trzykrotnie większa niż w temperaturze 70°C. Współczynnik dyfuzji większości substancji w roztworach wodnych rośnie z temperaturą w przybliżeniu o 2,5%, na 1°C, a współczynnik lepkości maleje przy tym o tę samą wartość; dlatego prąd graniczny w temperaturze 70°C jest przeszło czterokrotnie większy niż w temperaturze 20°C. Wzrost ten jest niewielki w porównaniu z wpływem mieszania roztworu. Podczas wydzielania metali i w innych procesach elektrolitycznych stosuje się dostatecznie silne mieszanie, dzięki czemu można znacznie podwyższyć gęstość prądu i zbliżyć się do 100%-owej wydajności prądowej.

R t ę c i o w a k a t o d a k r o p l o w a. Występowanie prądu granicznego, czyli dyfuzyjnego, wykorzystano stosując kroplową katodę rtęciową w metodzie zaproponowanej przez H e y r o v s k i e g o [7] w 1923 r. Zasada działania takiej katody wynika ze schematu podanego na rysunku 113.



113. Kroplowa katoda rtęciowa.

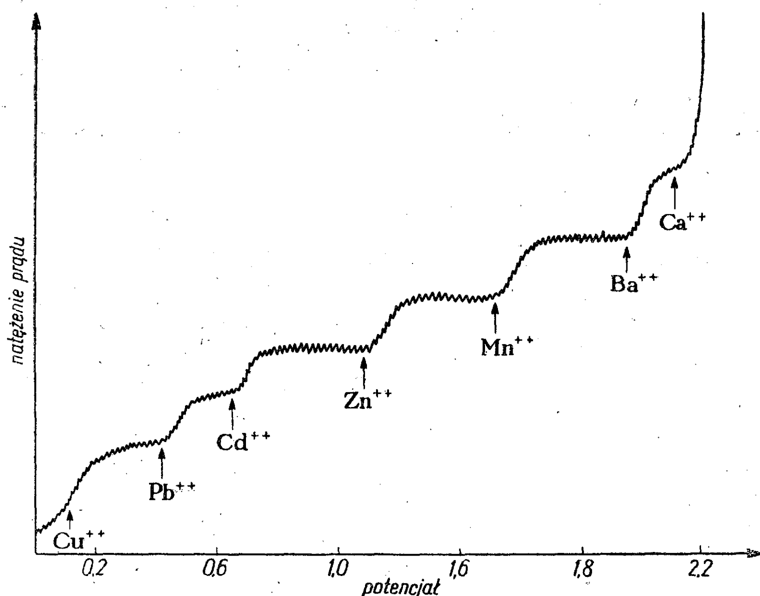
Naczynie *A* zawiera roztwór badany, który może być wysycany wodorem dochodzącym przez rurkę *B*; rtęć z naczynia *C* kapie przez kapilarę *D* do roztworu z szybkością 20 do 30 kropli na minutę. Krople powstające u wylotu kapilary stanowią katodę, której powierzchnia stale się odnawia. Warstwa rtęci *E* na dnie naczynia stanowi anodę, do której doprowadza się prąd elektryczny za pomocą wtopionego drutu platynowego. Anoda *E* i katoda *D* połączone są odpowiednio z biegunem dodatnim i ujemnym baterii *F*. Doprowadzane do układu napięcie zmienia się w miarę przesuwania styku *G* wzdłuż drutu potencjometrycznego *HI*; natężenie prądu jest rejestrowane za pośrednictwem galwanometru *J*. Bocznik *K* pozwala na dowolną zmianę czułości galwanometru.

Ponieważ anoda ma dużą powierzchnię, a prąd płynący przez układ jest zwykle bardzo mały (rzędu 10^{-6} A), to polaryzację tej elektrody można pominąć, a potencjał jej można uważać za stały. Jeżeli potencjał anody oznaczono względem jakiejkolwiek wzorcowej elektrody porównawczej, to potencjał katody można określić na podstawie całkowitej wartości SEM. Zawiera ona też spadek potencjału *IR* (por. str. 517), zależny od oporu elektrolitu i rosnący ze wzrostem natężenia prądu. Zmiana ta jest niewielka, lecz w razie potrzeby można wprowadzić odpowiednią poprawkę. W celu usunięcia polaryzacji anody niektórzy autorzy używają oddzielnej anody praktycznie nie polaryzującej się, którą może być np. duża elektroda kalomelowa. Potencjał tej elektrody ma znaną stałą wartość, co ułatwia obliczanie potencjału katody.

Podczas zwiększania napięcia zewnętrznego potencjał katody początkowo szybko rośnie. Zachodzi to aż do momentu, w którym rozpocznie się proces katodowy, np. wydzielanie metalu lub jakikolwiek inny proces redukcji elektrolitycznej w najszerszym tego słowa znaczeniu. Podobnie jak w przypadku elektrody stacjonarnej (por. rys. 111) prąd może teraz rosnąć przy stosunkowo małym wzroście potencjału, aż zostanie osiągnięte graniczne natężenie prądu, którego wielkość zależy od charakteru zachodzącego procesu redukcji. Wskutek ciągłego powiększania przykładanego napięcia potencjał katodowy zaczyna ponownie rosnąć, aż powstanie możliwość nowego procesu redukcji; prąd rośnie wtedy znów do nowej wartości granicznej. Gdy więc styk *G* przesuwa się od *I* do *H*, zwiększa się różnica potencjałów między elektrodami *D* i *E*, a prąd wzrasta w postaci szeregu „fal". Każda fala odpowiada określonemu procesowi redukcji elektrolitycznej. Pełne krzywe zależności natężenia prądu od napięcia są analogiczne do krzywej wyobrażonej na rysunku 114. Krzywą tę otrzymano dla 0,1n roztworu chlorku wapniowego*, zawierającego jony miedzi, ołowiu, kadmu, cynku, manganu i baru o stężeniach 10^{-4} gramojonów na litr. Na rysunku zaznaczono fale wydzielania odpowiednich jonów. Krzywą tę otrzymano za pomocą przyrządu rejestrującego automatycznie, noszącego nazwę *polarografu*. Potencjometr *HI* składa się w tym przypadku z pewnej liczby zwojów drutu, nawiniętego na obracający się bęben; styk *G* nie jest ruchomy. Przykładane napięcie ulega zatem ciągłej regularnej zmianie. Odpowiednie natężenie prądu jest rejestrowane fotograficznie za pomocą promienia świetlnego, który odbija się w lusterku galwanometru i pada na papier fotograficzny nawinięty na drugi obracający się bęben, któ-

* Jest to tzw. „roztwór podstawowy", który służy do podwyższenia przewodnictwa roztworu.

rego obroty się zsynchronizowane z obrotami bębna potencjometru. Otrzymana w ten sposób krzywa nosi nazwę *polarogramu*. Zasadnicze fale odpowiadają kolejnym procesom redukcji katodowej, a drobne oscylacje na krzywej są wywołane zmianami powierzchni katody zachodzącymi



114. Fale polarograficzne.

podczas wzrostu i odrywania się kropli rtęci. Stosując galwanometr o stosunkowo dużym okresie wahania można znacznie zmniejszyć wpływ zmian rozmiarów kropli.

Warunki na kroplowej katodzie rtęciowej różnią się znacznie od warunków na elektrodzie stacjonarnej i prąd graniczny lub dyfuzyjny (I_d) — jak go się częściej nazywa w polarografii* — wyraża się wzorem bardziej skomplikowanym niż w przypadku elektrody stacjonarnej

$$I_d = 0{,}627 nFm^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} D^{\frac{1}{2}} c, \tag{14}$$

gdzie n, F, D i c oznaczają te same wielkości co i poprzednio, m — masę rtęci wypływającej w ciągu 1 sekundy, a t — średni czas powstawania jednej kropli [8]. Wartości m i t zależą w pewnym stopniu od potencjału katody, ponieważ przy zmianie potencjału zmienia się napięcie powierzchniowe. Jednak w wąskim zakresie potencjałów w pobliżu dowolnego określonego procesu redukcji elektrolitycznej wartości te można uważać

* Prąd dyfuzyjny definiuje się tu jako całkowite natężenie, a nie gęstość prądu.

za stałe. Z równania (14) wynika, że i w przypadku katody stacjonarnej wielkość prądu dyfuzyjnego, tj. wysokość fali polarograficznej, jest proporcjonalna do stężenia substancji redukowanej. Kroplową elektrodę rtęciową można zatem stosować w analizie ilościowej. Nie trzeba przy tym oznaczać wielkości *m*, *t* i *D* oraz stosować bezpośrednio równania (14). Przyrząd cechuje się zwykle roztworami, zawierającymi substancje redukowane o znanych stężeniach. Polorograficzna metoda analizy może być stosowana w przypadku roztworów rozcieńczonych do 10^{-5} moli na litr. Ponieważ powierzchnia kroplowej elektrody rtęciowej jest bardzo mała, natężenie prądu wynosi zwykle od 10^{-5} do 10^{-6} A i zmiana stężenia w całej masie roztworu jest niezmiernie mała. Dlatego w tym samym roztworze można otrzymać kolejno szereg polarogramów, które nie będą się zupełnie różniły między sobą.

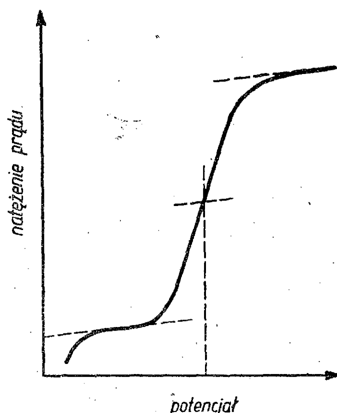
Duża zaleta analizy polarograficznej polega na tym, że można oznaczyć w jednym roztworze szereg substancji redukowanych: jonów czy cząsteczek. Metodę tę można stosować również do oznaczania szeregu związków organicznych, np. aldehydów, ketonów i nitrozwiązków*. Rozpuszczony tlen daje również określoną falę polarograficzną, co można wykorzystać do celów analitycznych. Ponieważ jednak tlen może przeszkadzać w oznaczaniu innych substancji, więc usuwa się go z reguły z roztworu badanego. W tym celu przez roztwór przepuszcza się strumień wodoru lub azotu**.

---

* Przegląd nowszych prac z dziedziny polarografii związków organicznych podali: О. Л. Капцан, М. Б. Нейман, ЖФХ 5, 178 (1950) (przyp. red. wydania rosyjskiego).

** Na krzywych polarograficznych stosunkowo często występują maksima. Mają one postać ostrych szczytów w obszarze fali, w którym przechodzi ona od obszaru stromego wznoszenia się do odcinka poziomego, lub postać płaskich garbów w obszarze prądu granicznego. Maksimum odpowiada wzrostowi prądu granicznego ponad pewną wielkość normalną. Obecność maksimów przeszkadza często w stosowaniu metody polarograficznej i w celu ich usunięcia proponowano dodawanie do roztworu substancji powierzchniowo-czynnych (żelatyna, barwniki itp.). Autorzy radzieccy wyjaśnili w szeregu prac przyczyny powstawania maksimów. Przyczyną wzrostu prądu granicznego, wyrażającego się powstawaniem maksimum na polarogramie, jest ruch powierzchni kropli rtęciowej, wywołujący mieszanie roztworu, co powoduje spadek grubości warstwy dyfuzyjnej; w rezultacie wzmaga się dyfuzja wyładowującej się substancji do elektrody kroplowej. Ruch powierzchni rtęci może być wywoływany przez dwie przyczyny: 1) wypływ strumienia rtęci z kapilary i tworzenie się kropli, 2) nierównomierną polaryzację kropli, prowadzącą do tego, że napięcie powierzchniowe w różnych punktach kropli jest różne; tam, gdzie jest ono większe, powierzchnia się kurczy i do tych miejsc dąży rtęć z miejsc powierzchni, w których napięcie powierzchniowe jest mniejsze. Zmiana napięcia powierzchniowego jest związana z odpychaniem się jonów warstwy podwójnej, rosnącym ze wzrostem naboju warstwy podwójnej (przyp. red. wydania rosyjskiego).

Potencjał półfali. W podanym poprzednio opisie zastosowania kroplowej katody rtęciowej do celów analitycznych zakładano, że znane są własności substancji redukowanej i położenie odpowiedniej fali na krzywej wyrażającej zależność natężenia prądu od napięcia. Jeżeli jednak substancji nie zidentyfikowano uprzednio, można tego dokonać za pomocą krzywej polarograficznej. Substancję redukowaną charakteryzuje jej *potencjał półfali* [9]; jest to potencjał punktu przegięcia krzywej wyrażającej zależność natężenia prądu od napięcia, tj. potencjał odpowiadający połowie wysokości fali polarograficznej tej substancji (patrz rys. 115).



115. Potencjał półfali.

Znaczenie potencjału półfali wynika z rozpatrzenia własności układu utleniająco-redukującego. Wyobraźmy sobie np., że roztwór o określonym *pH* zawiera chinon; na kroplowej katodzie rtęciowej chinon ulega redukcji do hydrochinonu i potencjał odwracalny układu, mierzony w bezpośredniej bliskości kropli, jest rejestrowany na polarogramie. W obszarze potencjałów odpowiadających niższej części fali roztwór w pobliżu elektrody zawiera tylko chinon, podczas gdy przy potencjałach górnej części fali stężenie chinonu spada do zera i roztwór powinien zawierać tylko hydrochinon. Zatem w tym przypadku fala polarograficzna jest identyczna z krzywymi miareczkowania potencjometrycznego pokazanymi na rysunku 80. Przy potencjale odpowiadającym środkowi fali roztwór przy powierzchni kropli rtęci zawiera równoważną ilość chinonu i hydrochinonu. Widać stąd, że potencjał półfali jest równy potencjałowi normalnemu układu utleniająco-redukującego. Wniosek ten jest słuszny niezależnie od składu roztworu jako całości, ponieważ potencjał utleniająco-redukujący zależy tylko od stosunku aktywności utleniacza i reduktora, a stosunek ten powinien być zawsze równy jedności w środku fali polarograficznej. Potencjał półfali stanowi zatem własność charakterystyczną danego układu utleniająco-redukującego i może służyć do jego identyfikacji oraz do innych celów, jak np. do oznaczania *pH*, potencjału normalnego itd.

Mimo że — jak widać — potencjał półfali stanowi własność charakterystyczną układu utleniająco-redukującego, jednak dla procesu wydzielania metalu nie jest to tak oczywiste. Przy potencjale odpowiadającym środkowi fali stężenie wyładowujących się jonów jest równe połowie stężenia w głębi roztworu, a zatem może się wydawać na pierwszy rzut oka,

że potencjał odpowiadający temu punktowi powinien zależeć od stężenia jonów w całej objętości roztworu. Byłoby to słuszne, gdyby katoda była utworzona z tego samego metalu, co i metal wydzielany na niej; jednak na rtęciowej elektrodzie kroplowej powstaje stop (amalgamat), którego stężenie jest zmienne: od zera na początku fali do pewnej wartości na końcu fali. Wartość ta zależy od natężenia prądu dyfuzyjnego, a zatem od stężenia elektrolitu. Potencjał metalu stykającego się z roztworem jego jonów można wyrazić (por. str. 275) w sposób następujący:

$$E = \text{const} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^+}}{a_M},$$

gdzie a_M oznacza aktywność metalu, a a_{M^+} — aktywność jego jonów w roztworze. Można podać wzór przybliżony

$$E = \text{const} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{M^+}}{c_M}, \tag{15}$$

gdzie c_M i c_{M^+} oznaczają odpowiednie stężenia. Załóżmy, że roztwór jonów M^+ o stężeniu c_{M^+} jest redukowany na elektrodzie kroplowej, a c_M oznacza maksymalne stężenie metalu M w amalgamacie powstającym w kropli. Przy potencjale półfali odpowiednie stężenia w pobliżu powierzchni kropli powinny wynosić $\frac{1}{2} c_M$ i $\frac{1}{2} c_M$, a potencjał wyraża się równaniem (15). Wyobraźmy sobie, że roztwór rozcieńczono w ten sposób, że jego stężenie jest równe x-tej części stężenia wyjściowego, wynosi więc xc_{M^+}; stężenie w bezpośredniej bliskości kropli rtęci przy potencjale odpowiadającym środkowi fali polarograficznej wynosi zatem $\frac{1}{2} xc_{M^+}$. Ponieważ stężenie w całym roztworze zmalało, wysokość fali zmniejszy się w tym samym stopniu i podobnej zmianie ulegnie maksymalne stężenie metalu w amalgamacie. Stężenie to wynosi xc_M, a przy potencjale półfali $\frac{1}{2}xc_M$. Ponieważ oba stężenia — jonów w roztworze i metalu w katodzie — maleją w jednakowy sposób, więc potencjał — jak poprzednio — można opisać za pomocą równania (15). Potencjał półfali stanowi zatem specyficzną własność jonów wydzielanych i nie zależy od ich stężenia w całości roztworu. Wyniki, które otrzymano dla różnych stężeń jonów, potwierdzają ten wniosek (patrz tabl. 80).

Podane wartości potencjałów mierzono względem nasyconej elektrody kalomelowej. Elektrolitem podstawowym był we wszystkich doświadczeniach 0,1n roztwór KCl. Pomiary wykonywano w temperaturze 25°C.

Tablica 80

Polarograficzne potencjały półfali w 0,1n roztworze chlorku potasowego

Stężenie, mole/l	Jony			
	Tl^{+}	Pb^{++}	Cd^{++}	Zn^{++}
$0,1 \cdot 10^{-3}$	−0,462	−0,396	—	—
$0,2 \cdot 10^{-3}$	—	—	−0,594	−0,990
$0,5 \cdot 10^{-3}$	−0,457	−0,396	−0,593	−0,989
$1,0 \cdot 10^{-3}$	−0,460	−0,392	−0,594	—
$2,0 \cdot 10^{-3}$	−0,456	−0,397	−0,601	−0,999
$5,0 \cdot 10^{-3}$	−0,459	−0,394	−0,598	−0,992
$10,0 \cdot 10^{-3}$	—	−0,398	−0,605	−1,003

Dyfuzja przy anodzie. Polaryzacja stężeniowa, powstająca przy anodzie podczas rozpuszczania metalu pod działaniem prądu, jest pod wieloma względami analogiczna do polaryzacji stężeniowej powodowanej przez proces odwrotny, tj. wyładowywanie jonów na katodzie. Istotna różnica polega na tym, że przy danym natężeniu prądu polaryzacja stężeniowa jest wyższa na katodzie niż na anodzie. Przy niezmiennej grubości warstwy dyfuzyjnej prąd, którego gęstość wystarcza, aby w danym roztworze zmniejszyć do zera stężenie jonów M^{+} przy katodzie, płynąc w danym roztworze przez anodę z metalu M wywoła jedynie dwukrotny wzrost stężenia, jeśli anoda rozpuszcza się dając jony M^{+}. Ponieważ wielkość polaryzacji stężeniowej zależy od stosunku stężenia jonów w pobliżu powierzchni do stężenia w pozostałej objętości elektrolitu, więc, jak z tego wynika, stosunek ten w jednakowych warunkach jest o wiele większy na katodzie niż na anodzie.

Można dojść i na innej drodze do tego samego wniosku posługując się rozumowaniem, które opisano w rozważaniu zmian stężenia na katodzie. Ponieważ w przypadku anody stężenie jonów przy elektrodzie c_c jest większe niż w pozostałej objętości roztworu, więc równanie, które można wtedy wyprowadzić, jest analogiczne do równania (6); jedynie a i a_c zajmują tu miejsca przeciwne

$$a = a_c - \frac{I}{k}.$$

W równaniu tym k oznacza tę samą wielkość co i w równaniu (6). Jeżeli grubość warstwy dyfuzyjnej w tych warunkach jest taka sama, jak i na katodzie, to k można zastąpić przez $\frac{I_d}{a}$, gdzie I_d oznacza graniczny prąd

katodowy stosowanego roztworu elektrolitu. Wynika stąd, że

$$a = a_c - \frac{Ia}{I_d},$$

a ponieważ wielkość polaryzacji stężeniowej w tym przypadku jest równa

$$\Delta E = E - E_c = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_c}{a},$$

więc

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d + I}{I_d}. \tag{16}$$

Z porównania tego równania z równaniem (9) wyrażającym polaryzację stężeniową przy katodzie wynika, że gdy I jest równe I_d, polaryzacja anodowa zgodnie z równaniem (16) jest stosunkowo mała, tj. równa $\frac{RT}{nF} \ln 2$, natomiast na katodzie polaryzacja wtedy staje się bardzo duża [10].

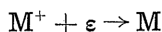
W przypadku idealnym podczas rozpuszczania anody metalicznej gęstość prądu może rosnąć nieograniczenie. Jednakże w praktyce wartość gęstości prądu podczas elektrolizy osiąga zawsze pewną granicę. Przyczyną tego jest fakt, że roztwór w pobliżu anody nasyca się solą, która powstaje podczas rozpuszczania anody i krystalizuje na jej powierzchni. Wskutek tego maleje powierzchnia elektrody, stykająca się bezpośrednio z roztworem i rośnie efektywna gęstość prądu. Anoda ulega przy tym zwykle pasywacji i jej zachowanie elektrochemiczne zmienia się całkowicie, jak opisano w rozdziale XIV.

Istnieje również graniczny prąd anodowy, podobnie jak prąd katodowy. Ma to np. miejsce podczas elektrolizy roztworu zawierającego jony żelazawe lub inne substancje dające się utlenić, jak hydrochinon, i znikające na elektrodzie podczas przepływu prądu. Graniczny prąd anodowy powstaje również w tym przypadku, gdy podczas rozpuszczania się metalu zachodzi reakcja zużywająca aniony elektrolitu. Prostym przykładem jest tu rozpuszczanie się anody srebrnej w roztworze cyjanku. Maksymalna szybkość, z jaką może się rozpuszczać anoda tworząc jony $Ag(CN)_2^-$, zależy od maksymalnej szybkości dyfuzji jonów cyjanowych do elektrody. Graniczną gęstość prądu można wyrazić równaniem takim samym, jak równania (10) lub (13). Wielkość prądu granicznego dla danego roztworu cyjanku będzie zależała od wzoru i naboju jonu zespolonego i będzie np. różna dla anody srebrnej i kadmowej, ponieważ w tym ostatnim przypadku powstają w pewnej ilości jony $Cd(CN)_3^-$. Mierząc gęstość granicznego prądu anodowego i ilość metalu rozpuszczającego się podczas przepływu 1 faradaya można określić wzór jonu zespolonego [11].

Jeżeli jony powstające podczas rozpuszczania anody tworzą z anionami obecnymi w roztworze sól nierozpuszczalną i jeżeli powstający osad nie przylega do powierzchni elektrody, to występuje określony prąd graniczny. Gdy osad dobrze przylega, to powierzchnia ulega zablokowaniu i anoda natychmiast przestaje się rozpuszczać. Dzieje się to np. z anodą srebrną w roztworze chlorowców.

Wyładowanie jonów jako proces najwolniejszy. Rozpatrując wyładowanie jonu jako proces decydujący o szybkości reakcji katodowej niekoniecznie trzeba zakładać, że etapem powolnym jest zobojętnianie jonu. Co prawda niektórzy autorzy przypuszczali, że połączenie jonu z elektronem może zachodzić powoli, należy jednak wątpić w słuszność tego poglądu w przypadku metalu, składającego się z sieci jonów tkwiących w określonych miejscach i swobodnych elektronów. Mimo to jest jednak możliwe, że ten lub inny etap przejścia uwodnionego jonu w roztworze w atom na powierzchni katody może być powolny. W takim przypadku można przyjąć, że gęstość prądu jest wystarczająca, aby dyfuzja jonów do elektrody i ustalenie się równowagi atomów na elektrodzie mogły być traktowane jako procesy szybkie.

Na str. 297 wykazano, że szybkość procesu katodowego wyładowywania jonów


$$M^+ + \varepsilon \rightarrow M$$

jest równa $k_1 a_+ e^{-\alpha FE/RT}$, gdzie k_1 oznacza współczynnik stały dla danego materiału elektrody, a_+ — aktywność kationów w roztworze, E — potencjał elektrody*, a α jest zawarte między jednością i zerem. Podobnie również szybkość anodowego procesu tworzenia się jonów w roztworze


$$M \rightarrow M^+ + \varepsilon$$

wynosi $k_2 e^{(1-\alpha)FE/RT}$. Jeżeli E oznacza potencjał odwracalny danego układu, to szybkości obu reakcji są równe i prąd wypadkowy nie płynie. Gdy elektroda jest anodą lub katodą, potencjał zmienia się w taki sposób, aby szybkość jednego z procesów przekraczała szybkość drugiego. Na przykład na katodzie, o której będzie mowa, szybkość reakcji katodowej, tj. reakcji wyładowywania, powinna przekraczać szybkość procesu

---

* Autor zakłada tu, że potencjał w roztworze jest równy potencjałowi przy powierzchni elektrody w miejscu, gdzie wyładowuje się jon i że stężenie jonów w warstwie podwójnej na powierzchni elektrody można zastąpić ich stężeniem w roztworze. Uproszczenia te prowadzą do błędnych wniosków, zwłaszcza dotyczących zależności nadnapięcia od stężenia w przypadku wyładowywania jonów wodorowych (przyp. red. wydania rosyjskiego).

anodowego, tj. procesu jonizacji. Wielkość natężenia prądu będzie określona różnicą tych dwu szybkości [12]. Zakładając dla uproszczenia, że omawiane jony są jednowartościowe i że wyładowywaniu każdego gramojonu towarzyszy przepływ 1 faradaya przez granicę roztwór-metal, otrzymamy dla prądu katodowego przypadającego na jednostkę powierzchni wyrażenie następujące:

$$I_k = Fk_1 a_+ e^{-\alpha FE'/RT}, \tag{17}$$

a dla prądu anodowego również na jednostkę powierzchni

$$I_a = Fk_2 e^{(1-\alpha)FE'/RT}. \tag{18}$$

Potencjał elektrody oznaczono tu przez E' w celu podkreślenia, że różni się od wartości odwracalnej potencjału danej elektrody w tym roztworze. Zakładając, że aktywność kationów w pobliżu powierzchni elektrody (a_+) jest taka sama, jak w pozostałej objętości roztworu, ponieważ etapem decydującym o szybkości procesu nie jest w tym przypadku dyfuzja, można przyjąć, że jony z taką samą szybkością dochodzą do elektrody, z jaką ulegają wydzielaniu. Można stanowisko takie uważać za słuszne w przybliżeniu, jeżeli gęstość prądu jest znacznie mniejsza od wartości granicznej. Całkowity prąd (I) jest równy różnicy I_k i I_a, zatem

$$I = F[k_1 a_+ e^{-\alpha FE'/RT} - k_2 e^{(1-\alpha)FE'/RT}]. \tag{19}$$

Zastępując w równaniu (19) E' przez $E - \omega$*, gdzie E oznacza potencjał odwracalny elektrody w roztworze o aktywności jonów a_+, ω — polaryzację katodową lub nadnapięcie przy gęstości prądu katodowego I, otrzymamy

$$I = F[k_1 a_+ e^{\alpha F\omega/RT} \cdot e^{-\alpha FE/RT} - k_2 e^{-(1-\alpha)F\omega/RT} e^{(1-\alpha)FE/RT}]. \tag{20}$$

W przypadku potencjału odwracalnego, jak wspomniano wyżej, $k_1 a_+ e^{-\alpha FE/RT}$ jest równe $k_2 e^{(1-\alpha)FE/RT}$, a zatem równanie (20) można napisać w sposób następujący:

$$I = Fk_1 a_+ e^{-\alpha FE/RT}[e^{\alpha F\omega/RT} - e^{-(1-\alpha)F\omega/RT}]. \tag{21}$$

Czynnik przed nawiasem jest równy wielkości prądu katodowego, a więc i anodowego w przypadku potencjału odwracalnego; wielkość tę oznacza

---

* Znak nadnapięcia przyjmuje się z definicji zawsze jako dodatni. Jeżeli wypadkowym prądem jest prąd katodowy i potencjał elektrody jest bardziej ujemny niż wartość potencjału odwracalnego, to, jak podano, $E' = E - \omega$; jeżeli prądem wypadkowym jest jednak prąd anodowy, to $E' = E + \omega$ (przyp. red. wydania rosyjskiego).

się przez I_0*, a więc

$$I = I_0 \left[e^{\alpha F\omega/RT} - e^{-(1-\alpha)F\omega/RT}\right]. \tag{22}$$

Funkcje wykładnicze można rozwinąć na szereg i jeżeli nadnapięcie ω jest wystarczająco niskie, można pominąć wszystkie wyrazy z wyjątkiem pierwszego; równanie (22) sprowadzi się wtedy do równania

$$I = I_0 \frac{F\omega}{RT},$$

skąd

$$\omega = \frac{RT}{F} \frac{I}{I_0}. \tag{23}$$

W przypadku małej polaryzacji nadnapięcie jest więc proporcjonalne do natężenia prądu I. Potencjał elektrody E' jest równy różnicy E i ω, przy czym E jest wielkością stałą. Dlatego jeżeli pewien etap procesu wyładowywania jonów decyduje o szybkości tego procesu, to potencjał katody przy niewielkiej polaryzacji jest funkcją liniową gęstości prądu**. Zależność tego typu można zaobserwować np. podczas wyładowywania jonów wodorowych na katodach platynowych [13] oraz przy wydzielaniu pewnych metali (patrz str. 546).

Gdy prądy są stosunkowo duże, polaryzacja przybiera znaczną wartość i nie można już pominąć dalszych wyrazów rozwinięcia funkcji wykładniczych, wchodzących do równania (22). Można jednak przy tym wprowadzić inne uproszczenie: w równaniu (22) pierwszy wyraz w nawiasie rośnie bardzo szybko ze wzrostem ω, podczas gdy wyraz drugi równocześnie maleje. Dlatego wyraz drugi można pominąć w porównaniu z pierwszym i równanie (22) przybierze wtedy postać

$$I = I_0 e^{\alpha F\omega/RT}, \tag{24}$$

skąd

$$\omega = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln I = \text{const} + \frac{2{,}3RT}{\alpha F} \lg I, \tag{25}$$

---

* Szybkość wymiany jonów między metalem i roztworem przy potencjale odwracalnym, wyrażona w jednostkach elektrycznych i oznaczona w tekście przez I_0, nosi nazwę prądu wymiany; wielkość tę można oznaczyć za pomocą wskaźników promieniotwórczych lub na podstawie pomiarów polaryzacji [Н. Б. Миллер, Б. А. Плесков, *ДАН СССР* **74**, 323 (1950)] (przyp. red. wydania rosyjskiego).

** To przybliżone równanie (23) jest, rzecz jasna, słuszne tylko dla bardzo wąskiego obszaru potencjałów w pobliżu potencjału odwracalnego. Proste obliczenie wykazuje, że wyrażenie (23) nie ma zastosowania, gdy wartość nadnapięcia zbliża się do wartości $\frac{RT}{F}$, która w temperaturze pokojowej wynosi 25 mV (przyp. red. wydania rosyjskiego).

a więc nadnapięcie i potencjał katody są w tym przypadku **funkcjami** liniowymi logarytmu gęstości prądu. Współczynnik kierunkowy prostej, wyrażającej zależność nadnapięcia od gęstości prądu dla jonu o wartościowości z, powinien wynosić $2{,}3\,\frac{RT}{\alpha zF}$, tj. w temperaturze 25°C $\frac{0{,}059}{z\alpha}$, przy czym α jest zawarte między zerem a jednością.

Analogiczna postać zależności logarytmicznej może przypuszczalnie występować [równanie (25)] nie tylko w przypadku powolnego wyładowywania się jonów, lecz i wtedy, gdy powolne są inne etapy procesu katodowego, np. gdy procesem powolnym jest łączenie się atomów w cząsteczki.

Większość metali może się wydzielać na elektrodzie ze znaczną szybkością w zwykłych temperaturach przy stosunkowo niskim nadnapięciu, jednak zjawisko to nie występuje w przypadku żelaza, kobaltu i niklu. Minimalne wartości potencjałów katodowych konieczne do widocznego wydzielania tych metali w uchwytnym okresie czasu [14] podano w tablicy 81. We wszystkich przypadkach podanych w tablicy używano jako elektrolitu 1n roztworu siarczanu danego metalu, przy czym zaobserwowano, że wyniki nie zależą prawie od *pH* roztworu.

Tablica 81

Doświadczalne potencjały wydzielania metalu (w 1n roztworach odpowiednich siarczanów)

Metal	Potencjał odwracalny w temperaturze 25°C	Potencjał wydzielania w temperaturze		
		15°C	55°C	95°C
Żelazo	— 0,44	— 0,68	— 0,49	— 0,46
Kobalt	— 0,28	— 0,56	— 0,46	— 0,36
Nikiel	— 0,24	— 0,57	— 0,43	— 0,29

W tablicy podano potencjały wydzielania znalezione doświadczalnie w temperaturach 15, 55 i 95°C oraz potencjały odwracalne procesu $M^{++} + 2\varepsilon \rightarrow M$ dla danego metalu. Nadnapięcie jest dość duże w temperaturach normalnych, lecz znacznie maleje ze wzrostem temperatury. Nie jest pewne, czy dane zawarte w tablicy 81 mają jakieś znaczenie teoretyczne, wskazują one jednak jakościowo, że — podobnie jak w przypadku wyładowywania jonu wodorowego na pewnych katodach — należy przyłożyć znaczne nadnapięcie, aby jony mogły się wyładowywać z wyraźną szybkością. Wyładowywanie jonów zachodzi oczywiście i przy mniejszych potencjałach (katodowych) niż podane w tablicy, lecz szyb-

kość przy tych potencjałach jest pewnie tak mała, że dla utworzenia widzialnego osadu metalu potrzeba długiego czasu. W przypadku innych metali, jak miedź, kadm itd., znaczne szybkości wyładowywania jonów i powstawanie widocznego osadu obserwujemy już po przekroczeniu potencjału odwracalnego w stronę katodową o parę miliwoltów. Nienormalne zachowanie się metali grupy żelaza można przypuszczalnie wytłumaczyć powolnym przebiegiem któregokolwiek z etapów procesu wyładowywania, np. przejścia jonów ze stanu uwodnionego w pobliżu katody do stanu trwałego atomowego na powierzchni katody. Potwierdza to spostrzeżenie wspomniane na str. 523, że procesowi odwrotnemu, a mianowicie rozpuszczaniu anodowemu żelaza, kobaltu i niklu towarzyszy znaczna polaryzacja, która szybko maleje w miarę wzrostu temperatury. Podczas wyładowywania i powstawania jonów musi być przypuszczalnie pokonana wysoka bariera energetyczna; przybliżone obliczenia wykonane na podstawie danych tablicy 81 wykazują, że wysokość tej bariery dla procesu wyładowania wynosi od 12 do 18 kcal.

Spośród procesów, które mogłyby decydować o szybkości wyładowywania jonów metali grupy żelaza, wysuwano jako najwolniejsze dehydratację jonów lub ich zobojętnianie.

Autor uważa jednak za mało prawdopodobne, aby procesy te wymagały wysokiej energii aktywacji i przypuszcza, że metal wydziela się początkowo w stanie metastabilnym, a przejście z tej postaci do stanu stabilnego jest etapem określającym szybkość procesu katodowego wydzielania metalu*.

Ustalenie równowagi na elektrodzie jako powolny etap procesu. Aby metal zaczął wydzielać się na katodzie z innego metalu, trzeba w pewnych warunkach znacznego nadnapięcia (por. str. 522). Pozwala to przypuszczać, że istnieje jakaś przeszkoda dla wyładowanego atomu w przejściu do trwałego położenia w sieci krystalicznej. Konsekwencje wynikające z założenia, że szybkość powstawania zarodków krystalicznych na powierzchni katody decyduje o szybkości całego procesu, rozpatrywali Erdey-Grúz i Volmer [15]**; doszli oni do następujących wniosków:

* Procesy rozpuszczania i wydzielania metali grupy żelaza w roztworach soli i zasad badali autorzy radzieccy [В. А. Ройтер, *Украинский хим. журнал* **16**, 225 (1950); В. А. Ройтер, В. А. Юза, Е. С. Полуян, *ЖФХ* **605**, 805 (1939); О. А. Есин, М. А. Лошкарев, *ЖФХ* **11**, 410 (1938); **13**, 186 (1939)]. W wyniku tych badań stwierdzono, że nadnapięcie wydzielania żelaza i niklu przynajmniej w pewnej części jest spodowane opóźnieniem wyładowywania jonów (przyp. red. wydania rosyjskiego).

** Фолмер, *ЖФХ* **5**, 319 (1934). Patrz również А. Г. Самарцев, *Труды второй конференции по коррозии металлов*, т. 1, 133 (1940); *ЖФХ* **5**, 854 (1934) (przyp. red. wydania rosyjskiego).

1) jeżeli procesem powolnym jest przeniesienie atomów z punktów, w których się one wydzieliły, do miejsca ich ostatecznego położenia w sieci krystalicznej, to nadnapięcie ω powinno być proporcjonalne do natężenia prądu I;

2) jeżeli etapem powolnym jest powstawanie zarodka dwuwymiarowego, to lg I powinien być funkcją liniową $\frac{1}{\omega}$;

3) jeżeli procesem powolnym jest powstawanie zarodka trójwymiarowego, to lg I powinien być funkcją liniową $\frac{1}{\omega^2}$.

Przy niewielkich gęstościach prądu wydzielanie wielu metali czyni zadość warunkowi 1; należy jednak zauważyć, że ten sam wynik otrzyma się w przypadku niskiego nadnapięcia, gdyby powolnym etapem było wyładowywanie jonu [por. równanie (23)]. Według Erdey-Grúza zależność nadnapięcia od natężenia prądu i mechanizm procesu wydzielania srebra zależy od własności elektrolitu; na przykład pierwszy warunek odpowiada roztworom chlorku srebra w cyjanku potasowym; drugi warunek odpowiada roztworom chlorku srebra w jodku potasowym i tlenku srebra w roztworze amoniakalnym; natomiast w przypadku wydzielania srebra z roztworu chlorku lub bromku srebra w amoniaku nadnapięcie jest funkcją liniową lg I, z czego wynika, że w tym przypadku etapem powolnym jest wyładowywanie jonów. Trudno się jednak zgodzić z tym rozumowaniem, ponieważ wydaje się mało prawdopodobne, aby wydzielanie tego samego metalu mogło zachodzić w trojaki sposób w zależności od warunków. Należy raczej przyjąć, że dane dotychczasowe, dotyczące nadnapięcia występującego przy wydzielaniu metali, nie prowadzą do jakichkolwiek określonych wniosków*.

---

* Poglądu Erdey-Grúza na mechanizm elektrolitycznego wydzielania metali nie można uważać za uzasadniony. Podczas wydzielania metali zachodzi szereg zjawisk ubocznych, komplikujących obraz i dlatego trudno sądzić o mechanizmie procesu na podstawie zwykłych krzywych polaryzacji. Przy niskich nadnapięciach przebiega częściowo proces odwrotny, przy wyższych — następuje polaryzacja stężeniowa. Wskutek wydzielania metalu rzeczywista wielkość powierzchni elektrody ulega ciągłym zmianom w czasie. Oprócz tego stwierdzono, że metal wydziela się warstwowo, a granica warstw przechodzi stopniowo przez całą krawędź (wzrost stopniowy). Ostatnio stosuje się metodykę specjalną, np. metodę oscylograficznego pomiaru polaryzacji, pozwalającą na wykonywanie pomiaru szybko i przed wystąpieniem zjawiska polaryzacji stężeniowej. Oprócz tego bada się wzrost elektrochemiczny poszczególnych mikroskopowych monokryształów, np. srebra. W obecności związków powierzchniowo-czynnych, hamujących wzrost kryształu wzdłuż

Przy dużych gęstościach prądu, bliskich wartości granicznej, dyfuzja jest etapem decydującym o szybkości wyładowywania kationów.

Nadnapięcie wodoru. Na podstawie rozpatrzonej zależności polaryzacji od rodzaju powolnego etapu procesu elektrodowego widać, że w celu podania zadowalającej interpretacji ilościowej nadnapięcia wodoru trzeba znać dokładny charakter zależności tej wielkości od gęstości prądu.

Pomiar nadnapięcia przy określonej gęstości prądu jest w zasadzie taki sam, jak opisany na str. 512, przy czym używa się katody o znanej powierzchni. Roztwór powinien być całkowicie pozbawiony rozpuszczonego tlenu lub innych substancji, które mogą ulegać redukcji. W tym celu roztwór wysyca się zwykle wodorem pod ciśnieniem atmosferycznym. Roztwór anodowy powinien być oddzielony od katodowego w celu zabezpieczenia przed dostępem do katody tlenu wydzielającego się na anodzie. Niektórzy autorzy przy badaniu nadnapięcia pomijali te ostrożności i dlatego obserwowane przez nich zjawiska były związane z wpływem czynników ubocznych, nie związanych z podstawowym zagadnieniem nadnapięcia. W czasie potrzebnym do ustalenia stałej wartości potencjału przez elektrolizer przepuszcza się prąd o określonym natężeniu, a następnie mierzy się potencjał katody łącząc ją z elektrodą porównawczą, np. kalomelową. Jeżeli jako elektrody porównawczej używa się elektrody wodorowej (z platyny pokrytej czernią), pomiar różnicy potencjałów między nią i katodą daje bezpośrednio wartość nadnapięcia. W przypadku użycia innej elektrody porównawczej można zmierzyć bezpośrednio jej potencjał względem elektrody wodorowej lub obliczyć ze znanych z tablic wielkości potencjału normalnego elektrody porównawczej i znanej wartości *pH* roztworu.

Jeżeli natężenie prądu płynącego przez elektrolizer jest dosyć duże, np. większe od 0,01 A, to wynik pomiaru potencjału może zawierać znaczny omowy spadek potencjału w roztworze między elektrodą badaną i zakończeniem klucza elektrolitycznego (syfonu), łączącego elektrodę badaną z elektrodą porównawczą. Wymieniony błąd pomiaru potencjału można sprowadzić do minimum przez wyciągnięcie zakończenia rurki klu-

---

wszystkich osi z wyjątkiem jednej, otrzymuje się nić krystaliczną, a ze wzrostu jej długości można sądzić o rzeczywistej szybkości osadzania metalu na krawędzi. [А. Т. Баграмян, Электроосаждение металлов, *Изд. АН СССР*, М.-Л. 1950; *ЖФХ* **22**, 217 (1948); К. М. Горбунова, П. Д. Данков, *Успехи химии* **17**, 710 (1948); *ЖФХ* **23**, 616 (1949); Н. А. Изгарышев, Труды второй всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Киев 1949, стр. 17; Труды второй конференции по коррозии металлов, т. 1, М.-Л. 1940, стр. 45; О. А. Есин, *ЖФХ* **17**, 159 (1943); А. Г. Самарцев, К. С. Евстропьев, *ЖФХ* **5**, 854 (1934)] (przyp. red. wydania rosyjskiego).

cza (*F* na rys. 107) w krótką kapilarę i przyciśnięcie jej do powierzchni elektrody.

W celu wyeliminowania spadku potencjału w warstwie roztworu przy powierzchni elektrody stosuje się czasami specjalne urządzenie, pozwalające na szereg pomiarów potencjału katody w bardzo krótkim okresie czasu po wyłączeniu prądu; otrzymane w ten sposób wyniki ekstrapoluje się do czasu odpowiadającego chwili wyłączenia prądu w celu otrzymania wartości potencjału wolnej od spadku omowego. Metoda ta prowadzi do zadowalających wyników dla prądów do 0,1 A. Dla prądów większych od 0,1 A początkowa szybkość spadku potencjału po wyłączeniu prądu jest tak duża, że ekstrapolacja nie daje pewnych wyników. Ostatnio stosuje się często inną metodykę, polegającą na stosowaniu bardzo małych elektrod, co umożliwia uzyskanie stosunkowo dużych gęstości prądów przy niewielkim natężeniu. Ponieważ spadek potencjału wywołany oporem przy powierzchni elektrody jest równy iloczynowi natężenia prądu i oporu, więc wynikający stąd błąd pomiaru można pominąć*.

W p ł y w g ę s t o ś c i p r ą d u n a n a d n a p i ę c i e. Jeżeli warunki prowadzenia elektrolizy są takie, że wodoru nie usuwa reakcja z tlenem lub z innym utleniaczem, to nadnapięcie ω rośnie ze wzrostem gęstości prądu I zgodnie z równaniem

$$\omega = a + b \lg I, \tag{26}$$

gdzie a i b oznaczają stałe. Stwierdzono, że zależność ta obowiązuje dla szeregu katod, gdy gęstości prądu wynoszą od 10^{-6} do 10^{-1} A/cm^2 **. Wykres zależności nadnapięcia od lg I powinien być linią prostą; jak wi-

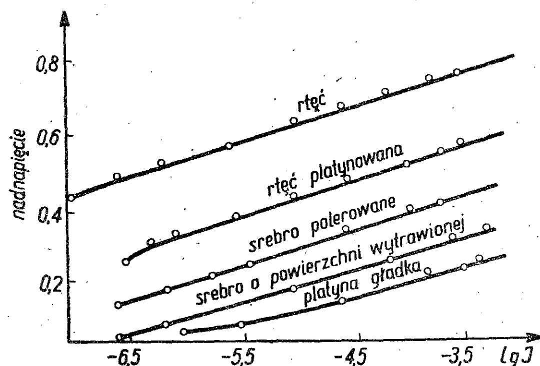
---

* Omowy spadek napięcia w przypadku bardzo małej elektrody o dużej krzywiźnie powierzchni będzie mały dlatego, że linie prądu przy powierzchni silnie się rozchylają.

O pomiarach potencjałów przy dużych gęstościach prądu, usuwaniu błędu omowego i wprowadzeniu na nią poprawki, patrz: Б. Н. К а б а н о в, *ЖФХ* 8, 486 (1936); Физико-химические методы химическово исследования, Сборник под ред. Щукарева, ГОНТИ, М.-Л. 1935, стр. 55 (przyp. red. wydania rosyjskiego).

** W nowych pracach obszar ten rozszerzono jeszcze bardziej i można obecnie uważać za stwierdzone, że dla czystych i jednorodnych metali równanie (26) obowiązuje w wyjątkowo dużym obszarze gęstości prądu od 10^{-9} do 10 A/cm^2, przy czym współczynnik kierunkowy w całym obszarze wynosi 0,12. Na rysunku 116 korzystano z przestarzałych danych doświadczalnych, ilustrujących jedynie ogólnie postać krzywych nadnapięcia. Nowe wartości stałej a dla niektórych metali mają wartości następujące: Pb — 1,52, Hg — 1,405, Zn — 1,24, Ni — 0,5, Pt — 0,3 V. Przegląd danych doświadczalnych dotyczących nadnapięcia wodoru, jak również i nadnapięcia wydzielania metali podał W. S. J o f f e [*Успехи химии* 12, 438 (1943)] (przyp. red. wydania rosyjskiego).

dać z rysunku 116, wyniki otrzymane [16] dla szeregu katod w rozcieńczonym roztworze kwasu siarkowego wykazują zgodność z równaniem (26). Można zauważyć, że linie na wykresie są w przybliżeniu równoległe; oznacza to, że stała w równaniu (26) ma prawie jednakową wartość dla różnych metali. Prace szeregu badaczy [17] wykazały, że stała b jest równa w przybliżeniu 0,12 dla różnych katod, np. rtęci, ołowiu, galu, srebra, niklu, platyny, palladu, glinu, miedzi i złota; wartość 0,12 stałej b można przedstawić następująco:



116. Zależność nadnapięcia od logarytmu gęstości prądu.

$$b = 2 \cdot \frac{2{,}30RT}{F}.$$

Zgodnie z tym wyrażeniem, b w temperaturze 20°C wynosi 0,116, a w temperaturze 25°C — 0,118. Słuszność tego wzoru wykazują pomiary, wykonane na katodzie rtęciowej w rozcieńczonym roztworze kwasu siarkowego w obszarze temperatur od 0 do 72°C; w tym zakresie wielkość b wykazuje dobrą zgodność z podanym wzorem. Znaczenie tego faktu można ocenić porównując równania (25) i (26), mające tę samą postać. Po podstawieniu wyrażenia na b do równania (26) można stwierdzić, że α w równaniu (25) jest równe 0,5 dla różnych katod.

Mimo że w większości przypadków otrzymano wartości b od 0,10 do 0,14, znane są również przypadki wartości niższych i wyższych. Oprócz tego obserwowano często zmiany wielkości b wskutek dłużej prowadzonej elektrolizy. Na przykład w miarę trwania elektrolizy b w przypadku platyny gładkiej wzrasta z około 0,075 do 0,19; w przypadku katod z ołowiu lub grafitu otrzymuje się wartości sięgające 0,3; natomiast w przypadku czerni platynowej b wynosi zaledwie 0,025, chociaż wykazuje wzrost podczas długiej pracy katody. Zmiany takie obserwowano w różnych warunkach; często powodują je, w wielu przypadkach widoczne dla oka, zmiany powierzchni, a czasami wywołują je nieznaczne domieszki w roztworze, które podczas dłuższej elektrolizy osadzają się na katodzie. Właśnie takie czynniki powodują pewną niedokładność pomiarów nadnapięcia. Niemniej jednak można uważać za stwierdzone, że nachylenie b krzywej zależności nadnapięcia od logarytmu gęstości prądu na czy-

stych metalach jest na ogół bliskie $2 \cdot 2{,}30 \frac{RT}{F}$, chociaż bez wątpienia istnieją tu pewne wyjątki.

W p ł y w *pH* n a n a d n a p i ę c i e. *pH* wywiera skomplikowany wpływ na nadnapięcie wodoru. Nie ulega wątpliwości, że nadnapięcie podczas wydzielania wodoru z czystych roztworów kwasów nie zależy od *pH* [18]. W roztworach bardzo kwaśnych i bardzo alkalicznych występują odstępstwa od tej reguły, które są powodowane dużym wzrostem stężenia jonów wodorowych lub odpowiednio wodorotlenowych. W celu otrzymania roztworów o bardzo niskiej kwasowości i określonej wartości *pH* należy używać układów buforowych; gromadzenie się jonów metali alkalicznych w roztworze w pobliżu elektrody może wpływać na wartość nadnapięcia. Wszystkie substancje, zmieniające potencjał elektrokinetyczny (zeta) na powierzchni katody, wpływają na nadnapięcie (patrz rozdz. XV).

W p ł y w t e m p e r a t u r y n a n a d n a p i ę c i e. Ponieważ nadnapięcie jest wynikiem powolnego przebiegu jakiegoś etapu procesu wyładowywania jonów, więc, oczywiście, w miarę podwyższenia temperatury nadnapięcie będzie malało. Zmiana nadnapięcia wynosi z reguły około 2 mV na 1°C*. Bardziej właściwe jest wyrażenie wpływu temperatury na nadnapięcie za pomocą energii aktywacji reakcji decydującej o szybkości całego procesu. Wielkość I_0, wspomniana na str. 543, oprócz czynników niezależnych od temperatury zawiera stałą szybkości k_1 i zgodnie z teorią szybkości reakcji można przedstawić ją następująco:

$$I_0 = Be^{-A_0/RT},$$

gdzie B jest stałą**, a A_0 — energią aktywacji reakcji powolnej, decydującej o nadnapięciu***; wynika stąd, że równanie (24) można przedstawić

---

* Dotyczy to pewnych średnic gęstości prądu. Ponieważ nachylenie krzywych nadnapięcia zależy od temperatury, to, oczywiście, zależność nadnapięcia od temperatury, którą wyraża współczynnik temperatury nadnapięcia, jest różna dla różnych gęstości prądu. A więc z ekstrapolacji najlepszych danych doświadczalnych wynika, że dla gęstości prądu od 10^3 do 10^4 A/cm² nadnapięcie nie powinno w ogóle ulegać zmianom podczas zmian temperatury. Dane, dokładniejsze od wspomnianych przez Glasstone'a, dotyczące zależności nachylenia krzywej od nadnapięcia wodoru od temperatury otrzymali Z. A. J o f f e i K. P. M i k u l i n [*ЖФХ* **18**, 137 (1944)] (przyp. red. wydania rosyjskiego).

** W rozumowaniu tym zakłada się stałość stężenia wyładowujących się jonów przy powierzchni elektrody (przyp. red. wydania rosyjskiego).

*** Niektórzy autorzy nazywają energią aktywacji procesu elektrochemicznego wielkość $A = A_0 - \alpha F \omega$, która zgodnie z równaniem (28) jest analogiczna do energii aktywacji reakcji nieelektrochemicznej obliczonej z równania Arrheniusa. Według tej terminologii A_0 wyraża szczególną wartość energii aktywacji, gdy $\omega = 0$. Według terminologii stosowanej przez Glasstone'a energią aktywacji procesu elektrochemicznego jest wielkość A_0 (przyp. red. wydania rosyjskiego).

w następujący sposób:

$$I = Be^{-A_0/RT}\, e^{\alpha F\omega/RT}. \tag{27}$$

Po zlogarytmowaniu równania (27) otrzymamy

$$\ln I = \ln B + \frac{\alpha F\omega - A_0}{RT}.$$

Zróżniczkowanie względem temperatury przy stałym nadnapięciu prowadzi do

$$\left(\frac{\partial \ln I}{\partial T}\right)_\omega = \frac{A_0 - \alpha F\omega}{RT^2} \tag{28}$$

lub przy stałym natężeniu prądu

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial T}\right)_I = \frac{\alpha F\omega - A_0}{\alpha F T}. \tag{29}$$

Ponieważ nadnapięcie ω i wielkość α, którą wyznacza się z nachylenia krzywej nadnapięcia b, można rozpatrywać jako wielkości znane, więc znając współczynnik temperaturowy $\lg I$ przy stałym nadnapięciu lub współczynnik temperaturowy ω przy stałym natężeniu prądu można oznaczyć A_0*; niestety, dane doświadczalne, na których podstawie można

---

* Według M. I. Tiomkina [ЖФХ **22**, 1081 (1948)] wielkość A_0 w równaniu (28) nie oznacza energii aktywacji reakcji elektrochemicznej w sensie przyjętym w kinetyce elektrochemicznej, tj. nie jest ona równa wysokości bariery energetycznej, charakteryzującej akt elementarny reakcji. Pogląd ten wymaga wyjaśnienia. Różnica między kinetyką reakcji elektrochemicznych i chemicznych polega na tym, że pierwsza rozpatruje procesy, których szybkość zależy nie tylko od stężenia i temperatury, lecz i od wielkości skoku potencjału na powierzchni elektrody. W kinetyce reakcji elektrochemicznych o energii aktywacji W_x decyduje pochodna logarytmu stałej szybkości względem temperatury

$$W_x = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}.$$

Dla otrzymania tej wielkości w przypadku procesu elektrodowego należałoby rozpatrzyć zależność jego szybkości od temperatury przy stałej bezwzględnej wartości potencjału elektrody (φ)

$$W = RT^2 \left(\frac{\partial \ln k_1}{\partial T}\right)_\varphi.$$

Nie możemy w doświadczeniu zachować stałości φ przy zmiennej temperaturze, ponieważ nie można zmierzyć lub z danych termodynamicznych obliczyć bezwzględnej wartości potencjału elektrody. Dlatego W nie można oznaczyć doświadczalnie ani obliczyć z danych termodynamicznych. Wielkość tę nazwano idealną energią aktywacji w odróżnieniu od wielkości A, którą można oznaczyć doświadczalnie

otrzymać wartość A_0, istnieją tylko dla nielicznych katod. Większość uzyskanych wyników podano w tablicy 82 [19].

W każdym przypadku podano również wielkość prądu I_0, który płynie przy odwracalnym potencjale w obu kierunkach. Wielkość I_0 otrzymuje się na drodze liniowej ekstrapolacji krzywej, wyrażającej zależność nadnapięcia od logarytmu gęstości prądu, do nadnapięcia równego zeru.

Z podanej wyżej zależności między A_0 i I_0 wynika, że gdy A_0 jest duże, to prąd I_0 powinien być mały. Jeżeli zatem energia aktywacji jest duża, to potrzebne jest duże nadnapięcie do otrzymania dostatecznie dużego natężenia prądu.

Tablica 82

Prąd wymiany I_0 i wielkość energii aktywacji A_0 podczas wyładowywania jonów wodorowych*

Katoda	Elektrolit		A_0, kcal	I_0, A/cm^2
		Stężenie, n		
Rtęć	Kwas siarkowy	0,2	18,0	$6\cdot10^{-12}$
„	Wodorotlenek sodowy	0,2	8,7	$7\cdot10^{-9}$
Stop Wooda	Kwas siarkowy	0,2	16,4	$1\cdot10^{-8}$
Gal	„ „	0,2	15,2	$1,6\cdot10^{-7}$
Platyna gładka	„ „	0,2	~10,0	$3\cdot10^{-6}$
„ „	Wodorotlenek sodowy	0,2	~ 6,5	$1\cdot10^{-6}$
Pallad gładki	Kwas siarkowy	0,2	9,0	$2\cdot10^{-5}$
„ „	Wodorotlenek sodowy	0,2	10,0	$1\cdot10^{-5}$

za pomocą równania (28) i która nosi nazwę rzeczywistej energii aktywacji. Wielkość W zależy od różnicy potencjałów φ na granicy: elektroda-roztwór

$$W = W_0 + \alpha F\varphi;$$

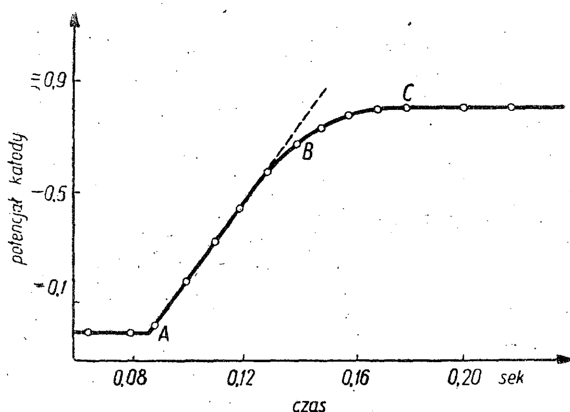
W_0 oznacza tu wartość W, gdy $\varphi = 0$. Jak wykazał M. I. Tiomkin, dla dowolnej wartości potencjału elektrody

$$A = W + \alpha q,$$

gdzie q oznacza utajone ciepło procesu elektrodowego, tj. ilość ciepła pochłanianą podczas przeprowadzania procesu elektrodowego w kierunku odwrotnym. Na podstawie tego równania wyjaśniono sens fizyczny wielkości A i wykonano teoretyczne obliczenie czynnika poprzedzającego wyraz wykładniczy B (patrz równanie 27) dla reakcji wyładowywania jonów wodorowych [М. И. Темкин, ЖФХ 22, 1081 (1948)] (przyp. red. wydania rosyjskiego).

*Dane w tablicy obliczono na podstawie starych i niezbyt dokładnych pomiarów nadnapięcia i dlatego mają one jedynie znaczenie jakościowe. Patrz literatura cytowana przez przyp. red. wydania rosyjskiego na str. 550 (przyp. red. wydania rosyjskiego).

Szybkość wzrostu nadnapięcia. Szybkość, z jaką elektroda osiąga właściwe sobie nadnapięcie od momentu włączenia prądu, określano na podstawie zdjęć fotograficznych (przy dużych szybkościach filmu) ruchu struny galwanometru lub za pomocą oscylografu, ponieważ oba te przyrządy mogą rejestrować szybkie zmiany potencjału.



117. Wzrost nadnapięcia w czasie.

Stwierdzono, że w roztworach, z których dokładnie usunięto tlen przez wysycenie wodorem, zmiana potencjału katody rtęciowej jest wprost proporcjonalna do ilości przechodzącej elektryczności, co ilustruje rysunek 117. Chwila włączenia prądu odpowiada punktowi *A*, a stała wartość nadnapięcia — punktowi *C*. Jak widać z rysunku, szybkość wzrostu potencjału jest początkowo stała i zaczyna maleć w punkcie *B*, tj. przy zbliżaniu się do stałej wartości nadnapięcia [20]. Stałość szybkości wzrostu potencjału wskazuje na to, że ustalenie się nadnapięcia na katodzie wiąże się z procesami zachodzącymi w podwójnej warstwie elektrycznej, przy czym warstwa ta zachowuje się jak kondensator, przez który nie przechodzi nabój*. Pojemność kondensatora na powierzchni elektrody wynosi

* W rzeczywistości, w rozpatrywanym obszarze potencjałów, odpowiadających nadnapięciu wodoru, tj. przy potencjałach bardziej ujemnych od odwracalnego potencjału elektrody wodorowej, naboje przechodzą przez warstwę podwójną. Część prądu przechodzącego (I_1) w obszarze potencjałów *AB* (rys. 117) zostaje zużyta na zmianę potencjału (na naładowanie podwójnej warstwy), a część I_2 — na wydzielanie wodoru, przy czym natężenie tej części prądu odpowiada potencjałom z równania (25). Szybkość przechodzenia naboi, tj. natężenie prądu, jest funkcją wykładniczą potencjału elektrody. Wobec tego, gdy potencjał jest chociaż nieco bardziej dodatni (np. o 0,2 V) niż stała wartość *C* odpowiadająca natężeniu *I*, to szybkość przechodzenia naboi przez warstwę podwójną (I_2) jest wielokrotnie mniejsza niż w przypadku stałej wartości potencjału. Wielkość tę można więc zaniedbać wobec natężenia prądu I_1, potrzebnego do naładowania warstwy podwójnej (przyp. red. wydania rosyjskiego).

$\frac{dQ}{dE}$, a więc można ją wyznaczyć ze współczynnika kierunkowego prostoliniowego odcinka krzywej, wyrażającej zależność ilości elektryczności przepływającej przez 1 cm^2 od potencjału E lub od nadnapięcia. Pojemność tę można obliczyć ze współczynnika kierunkowego odcinka AB krzywej na rysunku 117. Z danych odpowiadających tej krzywej wynika wartość pojemności równa 6 μF na cm^2; wielkość ta jest jednak prawdopodobnie zbyt niska ze względu na obecność na elektrodzie śladów zanieczyszczeń. Przy zastosowaniu wszystkich dostępnych środków do usunięcia tych zanieczyszczeń otrzymano wartość 20 μF na cm^2; jest ona zgodna z wynikami oznaczania pojemności, otrzymanymi innymi metodami*. Wartość tej pojemności jest przypuszczalnie prawie jednakowa dla dowolnych elektrod i własność tę wykorzystano do mierzenia rzeczywistej powierzchni elektrody. Stosunek wartości pojemności odniesionej do 1 cm^2 powierzchni pozornej i wyznaczonej z szybkości wzrostu potencjału do wartości dla idealnie gładkiej powierzchni, tj. do 20 mikrofaradów, jest równy wielkości rzeczywistej powierzchni elektrody przypadającej na jednostkę powierzchni pozornej (patrz str. 514).

Teorie nadnapięcia. Podane wiadomości ogólne pozwalają na omówienie teorii nadnapięcia, tj. wyjaśnienie istoty powolnego etapu w procesie wyładowywania jonów wodorowych. Reakcja katodowa w przypadku roztworu wodnego składa się z następujących etapów: 1) przeniesienia i dyfuzji jonów H_3O^+ do warstwy w pobliżu elektrody, 2) przeniesienia tych jonów do powierzchni elektrody, 3) zobojętnienia naboju jonów przez elektrony, 4) połączenia się atomów wodoru w cząsteczki i 5) wydzielenia wodoru cząsteczkowego w postaci pęcherzyków gazu.

---

* Zagadnienie budowy podwójnej warstwy oraz jej rolę w procesach elektrodowych opracowali głównie uczeni radzieccy. M. A. Proskurnin i A. N. Frumkin [А. Н. Фрумкин, *Успехи химии* 4, 990 (1935)] wykazali błędność wyników szeregu prac poświęconych pomiarowi pojemności podwójnej warstwy (Bowden, Rideal i in.), przy czym po raz pierwszy otrzymali poprawne wartości pojemności warstwy podwójnej (20 mikrofaradów na cm^2). Praca ta miała podstawowe znaczenie, ponieważ pozwoliła na stwierdzenie, że wyniki otrzymane metodą elektrokapilarną i elektrochemiczną prowadzą do tych samych wartości. Doprowadziło to do ustalenia ścisłego związku między dwoma działami chemii fizycznej, a mianowicie elektrochemią i nauką o zjawiskach elektrokapilarnych i następnie do wyjaśnienia natury warstwy podwójnej oraz jej roli w kinetyce procesów elektrochemicznych.

Pojemność warstwy podwójnej, jak wykazała ta praca oraz szereg innych, zależy od potencjału, szczególnie w przypadku potencjału zerowego naboju powierzchni i potencjałów bardziej dodatnich (patrz str. 654). Tak więc stałość nachylenia krzywej ładowania, o której mówi Glasstone, jest jedynie przybliżona i wiąże się z wadami metody opisanej w tekście (przyp. red. wydania rosyjskiego).

P o w s t a w a n i e p ę c h e r z y k ó w g a z u j a k o e t a p p o w o l n y. Nie ulega wątpliwości, że nadnapięcie nie jest uwarunkowane etapem pierwszym, ponieważ, po pierwsze, nadnapięcie zależy od natury metalu katody, a po drugie — jak wiadomo — energia aktywacji przenoszenia i dyfuzji wynosi w roztworze wodnym około 4 kcal, czyli jest znacznie mniejsza od energii aktywacji odpowiadającej nadnapięciu.

Niejednokrotnie obserwowano, że istnieje pewien związek między wielkością nadnapięcia w chwili wydzielania pęcherzyków gazu i napięciem powierzchniowym lub, ogólnie, siłami powierzchniowymi przy katodzie; dlatego sądzono dawniej, że etap piąty, tj. powstawanie pęcherzyków gazu, stanowi istotny czynnik określający nadnapięcie. Stwierdzono np., że potencjał katody z platynowanej platyny waha się w chwili powstawania i odrywania pęcherzyków wodoru. Zjawisko to jest niewątpliwie związane z przesyceniem* i prawdopodobnie nie może wyrażać jakichkolwiek zmian rzeczywistego nadnapięcia, dlatego że potencjał odwracalny wodoru ulega przy tym takim samym zmianom [21]. Ogólnie należy stwierdzić, że łatwość powstawania pęcherzyków odgrywa rolę drugorzędną i nie może być powolnym etapem procesu wyładowywania jonów.

Ł ą c z e n i e s i ę a t o m ó w w c z ą s t e c z k i** j a k o s t a d i u m p o w o l n e. W swoim czasie dużą popularnością cieszył się pogląd T a f e l a [22]. O szybkości procesu wydzielania wodoru decyduje według Tafela szybkość tworzenia się cząsteczek wodoru z atomów, tj. szybkość etapu czwartego***. Zgodnie z tą teorią, nadnapięcie powstaje wskutek nagromadzenia atomów wodoru na powierzchni katody, a różne wartości nadnapięcia poszczególnych metali tłumaczy się różnym działaniem katalitycznym tych metali na szybkość łączenia się atomów wodoru w cząsteczki. Metale o niskim nadnapięciu, jak np. platyna, pallad, nikiel i miedź, powinny być dobrymi katalizatorami reakcji $2H = H_2$, natomiast metale o wysokim nadnapięciu, jak ołów, rtęć, cyna i kadm, powinny być złymi katalizatorami tej reakcji. Bezpośrednie doświadczalne obserwacje szybkości łączenia się atomów wodoru na powierzchniach różnych metali doprowadziły do wniosku, że działanie katalityczne maleje w kolejności Pt, Pd, Fe, Ag, Pb i Hg. Metale o niższym nadnapięciu są lepszymi kata-

* Najwyższe osiągalne praktycznie przesycenie roztworu wodorem przy powierzchni katody odpowiada rzędowi wielkości 100 Atm, co powodować może przesunięcie potencjału o 0,06 V (przyp. red. wydania rosyjskiego).

** Proces ten nosi niekiedy nazwę „molizacji" (przyp. tłum.).

*** Metale mogą adsorbować chemicznie wodór jedynie w postaci atomowej i dlatego proces powstawania cząsteczek wodoru jest również procesem desorpcji (przyp. red. wydania rosyjskiego).

lizatorami procesów uwodorniania, w których reakcja $H_2 = 2H$ jest prawdopodobnie etapem cząstkowym; jeżeli metale katalizują tę reakcję, to powinny one również przyśpieszać reakcję przeciwną, tj. łączenie się atomów wodoru w cząsteczki. Dane doświadczalne nie przeczą więc poglądowi, że łączenie się atomów wodoru w cząsteczki może stanowić etap decydujący o szybkości procesu wydzielania wodoru na katodzie.

Jednym z głównych zarzutów stawianych teorii Tafela jest fakt, że prowadzi ona do fałszywej wartości współczynnika b w równaniu (26). Jeżeli powierzchnia elektrody jest w niewielkim stopniu pokryta wodorem atomowym, to szybkość reakcji $2H \rightarrow H_2$ będzie proporcjonalna do n^2, gdzie n oznacza liczbę zaadsorbowanych atomów przypadającą na 1 cm^2. Jeżeli pominiemy szybkość procesu odwrotnego, tj. dysocjacji cząsteczek wodoru na atomy, to płynący przez układ prąd (I) będzie proporcjonalny do szybkości powstawania wodoru cząsteczkowego przy założeniu, że proces ten decyduje o szybkości całego procesu katodowego. Wobec tego

$$I = kn^2,$$

gdzie k jest wyrazem stałym. Potencjał E elektrody, na powierzchni której znajdują się atomy wodoru istniejące w stanie równowagi z jonami wodorowymi w roztworze, można wyrazić równaniem

$$E = -\frac{RT}{F}\ln n + \text{const},$$

gdzie stała zależy od stężenia jonów wodorowych w roztworze. Potencjał elektrody odwracalnej, w przypadku gdy na jej powierzchni znajdują się jony wodorowe istniejące w stanie równowagi z gazowym wodorem cząsteczkowym, można przedstawić następująco:

$$E_0 = -\frac{RT}{F}\ln n_0 + \text{const},$$

gdzie n_0 oznacza liczbę atomów wodoru na 1 cm^2 powierzchni elektrody, znajdującej się w równowadze z wodorem gazowym pod ciśnieniem atmosferycznym. Różnica między E_0 i E powinna być równa nadnapięciu, a więc

$$\omega = \frac{RT}{F}\ln\frac{n}{n_0}.$$

Wyraz stały znika w tym przypadku, a więc zgodnie z teorią Tafela nadnapięcie nie powinno zależeć od stężenia jonów wodorowych. Podstawiając do tego równania wartość $I = kn^2$ otrzymamy

$$\omega = \frac{RT}{2F}\ln I + a, \tag{30}$$

gdzie a oznacza stałą. Mimo że równanie to jest formalnie słuszne [por. równanie (26)], wynika z niego jednak, że wartość współczynnika kierunkowego b, wyrażająca zależność nadnapięcia od logarytmu gęstości prądu, wynosi $2{,}3\frac{RT}{2F}$, tj. 0,029, w zwykłych temperaturach. Rzeczywista wartość b jest czterokrotnie większa od tej wartości i dlatego jest mało prawdopodobne, aby łączenie się atomów mogło stanowić powolny etap procesu wydzielania wodoru*.

W y ł a d o w y w a n i e j o n u j a k o e t a p p o w o l n y. Z punktu widzenia mechaniki kwantowej badano możliwość trzecią, tj. możliwość, że etapem powolnym jest zobojętnianie jonu wodorowego przez elektrony [23]. Zakłada się, że między elektronami w metalu i zbliżającym się doń jonem wodorowym istnieje bariera energetyczna; według mechaniki klasycznej elektron nie może pokonać tej bariery i zobojętnić jonu, dopóki nie ma wystarczającej energii do przekroczenia tej bariery. Zgodnie z mechaniką kwantową istnieje jednak pewne prawdopodobieństwo przenikania poprzez tę barierę elektronów z katody do wyładowującego się jonu na niezajęty poziom elektronowy o tej energii. Rozkład elektronów na poziomach energetycznych w metalu wyraża się statystyką Fermiego i Diraca, a rozkład niezajętych poziomów w jonach wodorowych określa klasyczna statystyka Maxwella i Boltzmanna. Prąd, płynący przy danym potencjale, można określić przez scałkowanie prawdopodobieństwa przejścia elektronu z dowolnego poziomu w katodzie na poziom o tej samej energii w jonie. Całkowanie to należy prowadzić po wszystkich niezajętych poziomach elektronowych w jonie. Otrzymana w ten sposób zależność nadnapięcia od gęstości prądu ma tę samą postać, co i równanie

---

*P. D. Ł u k o w c e w i S. D. L e w i n a [*ЖФХ* **21**, 589, 599 (1947)] wykazali, że przy katodowym wydzielaniu wodoru na niklu nadnapięcie zależy w pewnym stopniu od powolnego przebiegu łączenia się atomów wodoru w cząsteczkę oraz że pewien wpływ na nadnapięcie ma etap wyładowywania jonu [patrz również: А. Н. Ф р у м к и н, Н. А. А л а д ж а л о в а, *ЖФХ* **18**, 493 (1944)].

Teorię nadnapięcia, w której przyjmuje się jako etap powolny rekombinację i desorpcję wodoru, rozwija w ZSRR N. I. K o b o z j e w i współpracownicy. W pierwszym wariancie teorii [N. I. K o b o z j e w, N. I. N i e k r a s o w, *Zeit. Elektroch.* **36**, 529 (1930)] przyjmowano, w odróżnieniu od teorii Tafela, że wodór ulega desorpcji do roztworu w postaci atomów, szczególnie z metali o wysokim nadnapięciu. W późniejszej postaci teorii przyjęto, że przejście atomów wodoru do roztworu zachodzi jedynie w przypadku metali o wysokim nadnapięciu, a w przypadku metali o niskim nadnapięciu do roztworu przechodzą pobudzone cząsteczki wodoru [Н. И. К о б о з е в, В. В. М о н б л а н о в а, С. В. К и р и л л о в а, *ЖФХ* **20**, 653 (1946); В. С. Б а г о ц к и й, А. Н. Ф р у м к и н, З. А. И о ф а, *ЖФХ* **21**, 241 (1947); *ДАН СССР* **53**, 439 (1946); Н. И. К о б о з е в, В. В. М о н б л а н о в а, *ЖФХ* **22**, 1511 (1948)] (przyp. red. wydania rosyjskiego).

(26), a b wynosi tu $2{,}3 \frac{RT}{\alpha F}$, gdzie α powinno być zawarte między zerem i jednością i zgodnie z danymi doświadczalnymi może być równe 0,5. Oprócz trudności związanych z wykorzystaniem mechaniki kwantowej słaba strona tej teorii polega na następującym fakcie: aby połączenie elektronu z jonem mogło być procesem powolnym, to zgodnie z tą teorią energia aktywacji tej reakcji powinna być rzędu 10 kcal lub większa. Oprócz tego teoria ta nie podejmuje próby powiązania nadnapięcia na danej katodzie z jej własnościami fizycznymi i chemicznymi*.

Smits i niezależnie odeń Erdey-Grúz i Volmer [24] twierdzili, że etapem powolnym w procesie wydzielania wodoru na katodzie jest wyładowywanie jonu. Należy jednak podkreślić, że zarówno teoria Erdey-Grúza i Volmera**, jak i jej rozwinięcie przez Frumkina [25] dotyczą przypadku, gdy etap drugi, tj. albo przeniesienie jonu wodorowego (H_2O^+), albo protonu z roztworu do elektrody, decyduje o całkowitej szybkości procesu.

Teoria Erdey-Grúza i Volmera zawiera pewne błędy, podczas gdy jej modyfikacja zaproponowana przez Frumkina ich nie zawiera. Frumkin wykorzystał teorię Sterna o budowie warstwy podwójnej na granicy faza stała-ciecz (patrz str. 620). Stern przyjął założenie, że warstwa ta składa się z części przylegającej bezpośrednio do elektrody, w której spadek potencjału można oznaczyć przez ψ, i części dyfuzyjnej, rozciągającej się w głąb roztworu, w której spadek potencjału ψ_1 jest równy w przybliżeniu potencjałowi elektrokinetycznemu ζ***. Suma algebraiczna ψ i ψ_1 jest

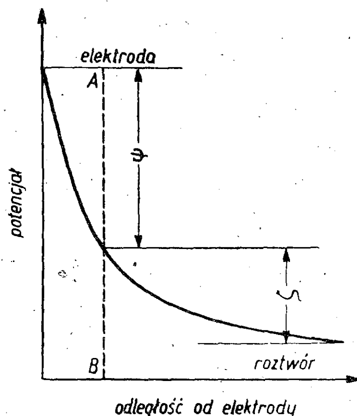
* Bardziej szczegółową krytykę podanej tu teorii opierającej się na mechanice kwantowej podał A. N. Frumkin [А. Н. Фрумкин, *ЖФХ* **10**, 568 (1937)].

Główną wadą tej teorii jest fakt, że nie uwzględnia się w niej sił działających między metalem i wyładowywanym jonem, tj. atomem wodoru. Jeżeli weźmiemy pod uwagę te siły, to trzeba odrzucić podstawowy jej wniosek o możliwości przeskoku elektronów z metalu do jonu przed bezpośrednim zetknięciem jonu z metalem (przyp. red. wydania rosyjskiego).

** Patrz: Фольмер, *ЖФХ* 5, 319 (1934) (przyp. red. wydania rosyjskiego).

*** O budowie warstwy podwójnej i jej badaniu patrz str. 647 i dalsze. W teorii Sterna potencjał dyfuzyjny części warstwy podwójnej oznaczony przez ψ_1 wyraża różnicę potencjałów między hipotetyczną płaszczyzną, znajdującą się w roztworze w odległości 1 promienia jonowego od powierzchni elektrody, i wnętrzem roztworu. Na elektrodzie mogą się wyładowywać tylko takie jony, które stykają się bezpośrednio z powierzchnią elektrody, tj. jony, których środki znajdują się we wspomnianej płaszczyźnie. Gdyby powierzchnia zetknięcia cieczy, poruszającej się w zjawiskach elektrokapilarnych, znajdowała się akurat w odległości jednej średnicy jonowej od powierzchni elektrody, to potencjał ψ_1 powinien być równy potencjałowi elektrokinetycznemu ζ. Jednak w rzeczywistości istnieje istotna różnica między potencjałami ψ_1 i ζ, szczególnie przy dużych stężeniach kwasu. Podczas rozcieńczania

równa E, tj. całkowitemu spadkowi potencjału w warstwie podwójnej (rys. 118). Szybkość reakcji katodowej można wyrazić równaniem, analogicznym do równania (17), lecz aktywność jonów wodorowych w roztworze a_+ należy zastąpić przez aktywność lub stężenie jonów wodorowych c_{H^+} w warstwie AB. Jony te znajdują się w stanie równowagi z jonami w pozostałej objętości roztworu*. Równanie (17) można zatem przedstawić następująco:



118. Zmiana potencjału w warstwie podwójnej.

$$I = Fk_1 \cdot c_{H^+} \cdot e^{-F\psi_1/RT} \cdot e^{-\alpha F\psi/RT},$$

przy czym prąd anodowy można tu pominąć, ponieważ przy znaczniejszych nadnapięciach ma on bardzo małą wartość. Jak już wykazano, suma $\psi + \psi_1$ jest równa całkowitemu spadkowi potencjału w warstwie podwójnej i można ją oznaczyć przez E'; zatem można wprowadzić ψ zamiast $E' - \psi_1$. W celu otrzymania poprawnej wartości współczynnika kierunkowego b przyjmujemy $\alpha = 0{,}5$, wtedy

$$I = Fk_1 \cdot c_{H^+} \cdot e^{-F\psi_1/2RT} \cdot e^{-FE'/2RT},$$

---

kwasu wielkości potencjałów ψ_1 i ζ powinny ulegać zbliżeniu i dlatego we wcześniejszych badaniach nadnapięcia wodoru używano oznaczenia ζ zamiast ψ_1 (przyp. red. wydania rosyjskiego).

* W celu lepszego wyjaśnienia rozumowania podamy jego kolejne etapy. Zamiast równania (17) z podanych założeń wynika, że

$$I = Fk_1 c_{H^+pow}\, e^{-\alpha F\psi/RT}.$$

Z ogólnych założeń teorii kinetyczno-cząsteczkowej wynika, że stężenie $c_{H^+\,pow}$, jonów w warstwie przylegającej do powierzchni i o grubości równej średnicy jonu zależy od ψ_1 i stężenia c_{H^+} jonów wodorowych w roztworze w sposób następujący:

$$c_{H^+pow} = c_{H^+}\, e^{-F\psi_1/RT},$$

skąd otrzymuje się wzór podany w tekście.

Z teorii Sterna wynika, że w przypadku roztworów stosunkowo rozcieńczonych i pod warunkiem, że potencjał różni się wystarczająco od potencjału E_Z, przy którym nabój powierzchni wynosi zero, tj. gdy $|\psi_1| \ll |E' - E_Z|$, otrzymujemy następujące wyrażenie przybliżone (dokładne w przypadku stałego nadnapięcia)

$$c_{H^+}\, e^{-F\psi_1/RT} = \text{const}.$$

Wynika stąd, że w danych warunkach stężenie c_{H^+pow} jonów wodorowych na powierzchni elektrody nie zależy od stężenia ich w roztworze, co prowadzi do równania (32) (przyp. red. wydania rosyjskiego).

skąd

$$E' + \psi_1 = \frac{2RT}{F} \ln c_{H^+} - \frac{2RT}{F} \ln I + \text{const}.$$

Potencjał odwracalny E w danym roztworze wyraża się następującym wzorem:

$$E = \frac{RT}{F} \ln c_{H^+};$$

a ponieważ $E - E'$ jest równe nadnapięciu ω, więc

$$\omega - \psi_1 = \frac{2RT}{F} \ln I - \frac{RT}{F} \ln c_{H^+} + \text{const}. \tag{31}$$

Jeżeli w roztworze nie ma nadmiaru jonów obcych, to z teorii warstwy podwójnej Sterna wynika, że

$$\psi_1 \cong \text{const} + \frac{RT}{F} \ln c_{H^+},$$

a zatem

$$\omega = \frac{2RT}{F} \ln I + \text{const}. \tag{32}$$

Równanie (32) daje poprawną wartość współczynnika kierunkowego **b**, jednak nie ma to znaczenia decydującego, ponieważ wartość α, którą obrano za równą 0,5, powinna być zawarta — ogólnie biorąc — między zerem a jednością. Równanie to w dalszym ciągu wymaga, aby nadnapięcie we wskazanych wyżej warunkach nie zależało od stężenia jonów wodorowych*. Zgodnie z teorią Frumkina potencjał warstwy dyfuzyjnej ψ_1 czasami zachowuje wartość stałą mimo zmian *pH***. W takim przypadku nadnapięcie zgodnie z równaniem (31) powinno wzrastać o 0,059 V na każdą jednostkę (wzrostu) *pH* w zwykłych temperaturach. Ma to miejsce w przypadku katody niklowej w stosunkowo stężonych roztworach kwasów i w przypadku katody rtęciowej w obecności nadmiaru chlorku lantanowego. Jednak wydaje się mało prawdopodobne, aby w obu przypad-

---

* Warunki te powinny odpowiadać następującym wymogom: nadnapięcie rozpatruje się w czystych i niezbyt stężonych (poniżej 1n) roztworach kwasów w nieobecności soli. W warunkach tych, jak wykazuje doświadczenie, nadnapięcie istotnie zależy od stężenia (przyp. red. wydania rosyjskiego).

** ψ_1 nie zależy od *pH* w przypadku, gdy istnieje nadmiar kationów obcych [В. С. Вагоцкий, *ДАН СССР* 58, 1387 (1947); В. А. Заринский, Перенапряжение водорода на ртутном катоде и ζ-потенциал, *ГОНТИ НКТП*, М. 1939] (przyp. red. wydania rosyjskiego).

kach wartość ψ_1 była stała bez względu na zmiany stężenia jonów wodorowych.

W celu objaśnienia wyników doświadczeń w roztworach alkalicznych Frumkin i współpracownicy założyli, że w roztworach alkalicznych wyładowujące się protony powstają z cząsteczek wody, podczas gdy w roztworach kwaśnych są one dostarczane przez jony hydronowe H_3O^+*.

Podstawowe wymagania stawiane dowolnej teorii nadnapięcia polegają na tym, że teoria ta powinna wyjaśnić zależność nadnapięcia od natury materiału katody. Teoria powolnego wyładowywania jonów odpowiada tym wymogom. Nadnapięcie rośnie przy danej gęstości prądu, gdy rośnie energia aktywacji. Jeżeli metal, z którego wykonano katodę, dobrze adsorbuje wodór, jak np. platyna, pallad, nikiel czy miedź, to będą powstawać stosunkowo silne wiązania M—H i dlatego energia aktywacji procesu przeniesienia protonu (tj. procesu, przy którym powstaje nadnapięcie) ulega obniżeniu. Należy również oczekiwać, że metalom, które tworzą słabe wiązania M—H, jak np. rtęci, ołowiowi i cynie, będą odpowiadały wysokie energie aktywacji i wysokie nadnapięcia, co potwierdza doświadczenie**.

---

* Fakt, że w określonych warunkach (np. w roztworach alkalicznych) i w obecności soli obcych w roztworach kwaśnych) nadnapięcie zależy od *pH*, przeczy teorii rekombinacji Tafela oraz teorii Volmera. Z teorią Frumkina fakty te są zgodne.

W przekładzie polskim, podobnie jak w przekładzie rosyjskim, opuszczono teorię nadnapięcia wodoru proponowaną w 1939 roku przez Eyringa, Glasstone'a i Laidlera, ponieważ w ciągu ostatnich lat uległa ona dwukrotnie zmianom i podana w książce pierwotna jej wersja jest przestarzała. Zmian tych dokonano w wyniku krytyki Frumkina. Należy zauważyć, że w ostatnim wariancie teorii Eyringa i innych wszystkie podstawowe zależności kinetyczne okazują się identyczne z rozumowaniem podanym jeszcze w 1933 r. przez Frumkina w teorii nadnapięcia. Teoria Eyringa utraciła w ten sposób prawie wszystkie swoje cechy charakterystyczne (np. hipotezę o wydzieleniu wodoru w roztworach kwaśnych z cząsteczek wody, a nie z jonów H_3O^+). Obie te teorie różnią się przede wszystkim tym, że wnioski teorii Eyringa i innych odnoszące się do budowy podwójnej warstwy elektrycznej wynikają z przyjętych dowolnie założeń, niezgodnych z innymi faktami doświadczalnymi.

Krytykę teorii podanej przez Glasstone'a i nowych modyfikacji teorii nadnapięcia wodoru, rozwijanych przez innych badaczy, podał A. N. Frumkin [*ЖФХ* **24**, 244 (1950); patrz również: *Acta Physicochim.* **12**, 481 (1940)] (przyp. red. wydania rosyjskiego).

** Na znaczenie energii adsorpcji wodoru na metalu przy wyjaśnianiu zjawiska nadnapięcia zwrócili uwagę N. I. Kobozjew i N. I. Niekrasow [*Zeit. Elektrochem.* **36**, 529 (1930)], którzy przyjmowali hipotezę rekombinacji wodoru jako etap powolny, określający nadnapięcie. Ciekawe opracowanie zagadnienia zależności nadnapięcia wodoru od własności metali podał A. K. Lorenc [*ЖФХ* **24**, 853 (1950)]. Nowsze poglądy dotyczące teorii nadnapięcia wodoru patrz: Н. Д. Со-

Poprzednio przyjęto, że potencjał ψ_1 części dyfuzyjnej warstwy podwójnej przy stałym stężeniu jonów wodorowych jest stały. Zgodnie z teorią Frumkina należy oczekiwać, że każda substancja, która zmienia potencjał ψ_1, podczas gdy wszystkie inne warunki są stałe, będzie wywierała wpływ na nadnapięcie. Działanie powierzchniowo-czynnych jonów obcych, jak również działanie dużego stężenia jonów wodorowych lub wodorotlenowych na nadnapięcie wodoru, wyjaśniono w dużym stopniu właśnie w ten sposób*.

O d d z i e l a n i e d e u t e r u o d w o d o r u. W wodorze wydzielającym się podczas elektrolizy roztworu wodnego znajduje się zawsze więcej izotopu lekkiego niż w elektrolicie; różnicę w zawartości izotopów w elektrolicie i w gazie można ocenić na podstawie współczynnika podziału, który określa się następująco:

$$s = \frac{(c_H/c_D)_{gaz}}{(c_H/c_D)_{ciecz}},$$

gdzie c_H i c_D oznaczają odpowiednio stężenia izotopu lżejszego, tj. wodoru, i izotopu cięższego, tj. deuteru. Wartość współczynnika s dla szeregu katod w zależności od warunków leży między 3 i 20 i przewaga w wydzielaniu izotopu lżejszego, co stwierdzono doświadczalnie, jest związana niewątpliwie z właściwym temu izotopowi mniejszym nadnapięciem przy danej gęstości prądu.

Analizując dane doświadczalne można je rozbić na dwie grupy zgodnie z wielkością współczynnika podziału [26]; w pierwszej s ma wartość około 6, a mianowicie

Ni 6,7; Au 6,4; Ag 6,0; Cu 7,4; Pt (wysokie gęstości prądu) 6,9;
Pb (roztwory alkaliczne) 6,8,

natomiast w grupie drugiej s wynosi około 3, a mianowicie

Sn 3,1; Hg 3,1; Pb (roztwory kwaśne) 3,0; Pt (platynowana) 3,4.

N a d n a p i ę c i e t l e n u. W szeregu prac wykonano pomiary anodowego nadnapięcia tlenu, stosując określone gęstości prądu, jednak trud-

---

к о л о в, *ДАН СССР* **61**, 87 (1948); patrz również: Н. Е. Х о м у т о в, *ЖФХ* **24**, 1201 (1950). Obszerne materiały dotyczące zależności nadnapięcia wodoru od natury elektrody w przypadku metali technicznych w roztworach kwaśnych otrzymali: A. G. P i e c z e r s k a j a i W. W. S t e n d e r [*ЖФХ* **24**, 856 (1950)] (przyp. red. wydania rosyjskiego).

* Zagadnienie to rozwiązali badacze radzieccy [З. И о ф а, Б. К а б а н о в, Е. К у ч и н с к и й, Ф. Ч и с т я к о в, *ЖФХ* **13**, 1105 (1939); Б. Н. К а б а н о в, Л. В. Б а н ю к о в а, *ЖФХ* **14**, 1621 (1940)]. Wpływ niejonowych substancji powierzchniowo-czynnych na nadnapięcie wodoru zbadali również badacze radzieccy. Patrz dokładniej na str. 664 oraz: М. А. Л о ш к а р е в, А. А. К р ю к о в а, *ЖФХ* **23**, 1457 (1949) (przyp. red. wydania rosyjskiego).

no jest otrzymać w tym przypadku wiarogodne wyniki. Jedną z przyczyn tego jest fakt, że potencjał anody ulega jeszcze silniejszym zmianom w miarę upływu czasu niż potencjał katody. Najpewniejsze wyniki otrzymano dla gładkiej platyny w rozcieńczonym kwasie siarkowym nasyconym tlenem [27]; zmianę nadnapięcia w zależności od gęstości prądu opisuje równanie (26), podobnie jak i w przypadku nadnapięcia wodoru. Następnie dla wydzielania tlenu, jak i dla wydzielania wodoru, wartość b w szeregu temperatur wynosi $2 \cdot 2{,}3 \frac{RT}{F}$. A więc i w tym przypadku czynnik α wynosi w przybliżeniu 0,5*. Nadnapięcie anodowe na gładkiej platynie nie zależy od stężenia kwasu siarkowego; w przypadku roztworu wodorotlenku sodowego nadnapięcie maleje widocznie ze wzrostem stężenia jonów wodorotlenowych. W bardzo rozcieńczonych roztworach alkalicznych α jest bliskie 0,5, lecz rośnie ze wzrostem stężenia elektrolitu.

Istnieje szereg dowodów na to, że wiele metali pokrywa się podczas polaryzacji anodowej wyższymi tlenkami, np. miedź — Cu_2O_3 i CuO_2, nikiel — Ni_2O_3 i NiO_2. Przez wiele lat przyjmowano ogólnie, że proces wydzielania tlenu zachodzi jedynie przez etap przejściowy powstawania tlenków tego typu i że o nadnapięciu decydują właśnie te tlenki. Chociaż istnienie takich tlenków nie ulega wątpliwości, wydaje się mało prawdopodobne, aby odgrywały one główną rolę przy powstawaniu nadnapięcia.

Podobieństwo nadnapięcia wodoru i tlenu na elektrodach platynowych doprowadziło do przyjęcia podobnego mechanizmu dla obu tych zjawisk.

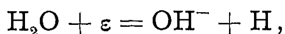
Należy zauważyć, że na gładkiej platynie, palladzie i złocie, które mają najniższe nadnapięcie katodowe, tlen wydziela się z dużym nadnapięciem, chociaż prawidłowość tego typu występuje nie zawsze (patrz tabl. 78). Np. nikiel i kobalt wykazują niskie nadnapięcie zarówno jako anody, jak i jako katody. Utlenienie powierzchni stanowi niewątpliwie czynnik komplikujący, który przypuszczalnie zmniejsza nadnapięcie tlenu**.

---

* Wniosek ten jest słuszny tylko przy założeniu, że w etapie powolnym procesu uczestniczy tylko 1 elektron. Należy jednak zauważyć, że nie we wszystkich warunkach otrzymuje się doświadczalnie wartość $b = 2 \cdot 2{,}3 \frac{RT}{F}$ (przyp. red. wydania rosyjskiego).

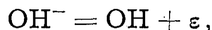
** Nowy materiał doświadczalny i teoretyczne uogólnienia związane z własnościami odwracalnej elektrody tlenowej i z nadnapięciem tlenu opisano w pracach: В. С. Багоцкий, Д. Л. Мотов, *ДАН СССР* **71**, 501 (1950); Л. М. Волчкова, А. И. Красильщиков, *ЖФХ* **23**, 441, 714 (1949); В. Н. Фисейский, Я. И. Турьян, *ЖФХ* **24**, 567 (1950); Н. Д. Томашов, *ДАН СССР* **52**, 601 (1946) (przyp. red. wydania rosyjskiego).

Elektroliza wody. Zgodnie z przyjętymi założeniami, dotyczącymi mechanizmu wydzielania wodoru i tlenu, proces katodowy w roztworze alkalicznym można przedstawić w sposób następujący:



$$H_2O + \varepsilon = OH^- + H,$$

podczas gdy proces anodowy wyraża się równaniem



$$OH^- = OH + \varepsilon,$$

a reakcja sumaryczna ma postać



$$H_2O = H + OH,$$

gdzie H i OH tworzą następnie cząsteczkowy wodór i tlen. Reakcja sprowadza się zatem do rozkładu 1 mola wody podczas przepływu 1 faradaya elektryczności. Ponieważ elektroliza roztworu wodnego prowadzi do wydzielenia wodoru i tlenu, więc wynik końcowy jest niezależnie od *pH* zawsze identyczny, a mianowicie następuje rozkład wody. Jeżeli elektrolit zawiera sól i nie jest wystarczająco zbuforowany, to roztwór w pobliżu katody będzie ulegał, oczywiście, alkalizacji ze względu na nadmiar jonów OH^-, natomiast przy anodzie ulegnie on zakwaszeniu jonami H_3O^+.

Wydaje się, że właściwe będzie poruszenie tu zagadnienia dużych nadnapięć występujących w przypadku wyładowywania jonów wodorowych i wodorotlenowych w odróżnieniu od znacznie niższych nadnapięć wyładowywania innych jonów, jak np. chloru, gdy produktem wyładowywania jest również gaz. Można to przypuszczalnie wyjaśnić niezwykłą strukturą wody, która powoduje, że proces bezpośredniego wyładowywania jonów wodorowych i wodorotlenowych jest trudny.

Zadania

1. 0,01m roztwór chinonu ulega redukcji na gładkiej platynie; określić graniczną gęstość prądu dla 100%-owej wydajności prądowej tego procesu.

2. Stwierdzono [28], że podczas elektrolizy 0,02n roztworu cyjanosrebrzanu osiąga się 100%-ową wydajność prądową wydzielania srebra w roztworze nie mieszanym w temperaturze 15°C przy gęstościach prądu nie przekraczających $5 \cdot 10^{-4}$ A/cm², w roztworze mieszanym z szybkością mieszadła 500 obr/min przy $20 \cdot 10^{-4}$ A/cm² i w temperaturze 70°C w roztworze nie mieszanym przy $22 \cdot 10^{-4}$ A/cm². Obliczyć przybliżoną grubość warstwy dyfuzyjnej w każdym przypadku przyjmując, że współczynnik dyfuzji jonu cyjanosrebrzanowego wynosi $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ cm²·sek⁻¹ w temperaturze 15°C.

3. 1,0m roztwór siarczanu miedziowego poddano elektrolizie, przy czym anodę stanowił metal szlachetny, np. platyna, a katodę — tarcza miedziana o powierzchni 55 cm²; utrzymywano natężenie prądu wynoszące 0,040 A. Obliczyć, jak długo będzie zachodziło wydzielanie metalu i kiedy rozpocznie się wydzielanie wodoru, jeżeli naczynie zawiera 1 litr roztworu, a elektroda obraca się z szybkością 60 obr/min.

4. Roztwór zawierający jony metalu jednowartościowego poddano elektrolizie; anodę wykonano z tego samego metalu, który wydziela się na katodzie. Stosując równania (9) i (16) wyrazić graficznie zależność potencjałów anody i katody od gęstości prądu w temperaturze 25°C. Jako graniczną gęstość prądu dla danego roztworu można przyjąć 10^{-3} A/cm² [29].

5. Określić wartość potencjałów anody i katody w chwili, gdy przez 0,1n roztwór wodorotlenku sodowego zaczyna płynąć znaczniejszy prąd, przy czym jako anodę wybrano nikiel, a jako katodę — rtęć. Można przyjąć, że nadnapięcie nie zależy od własności elektrolitu.

6. Po połączeniu porównawczej elektrody kalomelowej, zawierającej roztwór nasycony chlorku potasowego, z katodą, na której wydziela się wodór, powstaje ogniwo o SEM równej 1,25 V w zwykłych temperaturach. Jakie nadnapięcie wystąpi na katodzie w tych warunkach?

7. Podane niżej dane, opisujące zależność nadnapięcia od gęstości prądu na elektrodzie rtęciowej w rozcieńczonym kwasie siarkowym w temperaturze 25°C, obliczono na podstawie wyników pomiarów przeprowadzonych przez Bowdena i Rideala [30].

Nadnapięcie, V	Gęstość prądu, A/cm²	Nadnapięcie, V	Gęstość prądu, A/cm²
0,60	$2{,}9\cdot10^{-7}$	0,84	$250\cdot10^{-7}$
0,65	$6{,}3\cdot10^{-7}$	0,89	$630\cdot10^{-7}$
0,73	$28\cdot10^{-7}$	0,93	$1650\cdot10^{-7}$
0,79	$100\cdot10^{-7}$	0,96	$3300\cdot10^{-7}$

Wykreślić zależność nadnapięcia od logarytmu gęstości prądu i oznaczyć wartość współczynnika kierunkowego b; obliczyć wartość α oraz I_0 dla elektrody rtęciowej.

Literatura

1. Glasstone, *School Science Reviev* 328 (1935).
2. Caspari, *Z. physik.Chem.* **30**, 89 (1899).
3. Glasstone, Hickling, Electrolytic Oxidation and Reduction, 1935, rozdział III; Butler, Electrocapillarity, 1940, rozdział VII.
4. Bowden, Agar, *Proc.Roy.Soc.* **169**A, 206 (1938).
5. Wilson, Youtz, *Ind.Eng.Chem.* **15**, 603 (1923); Glasstone, Reynolds, *Trans.Faraday Soc.* **29**, 399 (1933).
6. Glasstone, *Trans.Electrochem.Soc.* **59**, 277 (1931).
7. Kolthoff, Lingane, *Chem.Revs.* **24**, 1 (1939); Kolthoff, Lingane, Polarography, 1941; Müller, *Chem.Revs.* **24**, 95 (1939); von Stackelberg, *Z. Elektrochem.* **45**, 466 (1939).
8. Ilkovič, *Coll.Czech.Chem.Comm.* **6**, 498 (1934); **10**, 249 (1938); *J.chim.phys.* **35**, 129 (1938); McGillavry, Rideal, *Rec.trav.chim.* **56**, 1013 (1937); McGillavry, *Rec.trav.chim.* **57**, 33 (1938); Kolthoff, Lingane, *J.Am.Chem.Soc.* **61**, 825 (1939).

9. Heyrovský, Ilkovič, *Coll.Czech.Chem.Comm.* **7**, 198 (1935); Kolthoff, Lingane, *Chem.Revs.* **24**, 1 (1939); Lingane, *J.Am.Chem.Soc.* **61**, 2099 (1939); Müller, Baumberger, *Trans.Electrochem.Soc.* **71**, 181 (1937); Müller. *Chem.Revs.* **24**, 95 (1939); *Cold Spring Harbor Symposia Quant. Biol.* **7**, 59 (1939).
10. Bowden, Agar, *Proc.Roy.Soc.* **169**A, 206 (1938).
11. Kolthoff, Miller, *J.Am.Chem.Soc.* **63**, 1405 (1941).
12. Glasstone, Laidler, Eyring, The Theory of Rate Processes, 1941, rozdział X; Kimball, *J.Chem.Phys.* **8**, 199 (1940).
13. Butler, *Trans.Faraday Soc.* **28**, 379 (1932); Butler, Armstrong, *J.Chem. Soc.* 743 (1934).
14. Glasstone, *J.Chem.Soc.* 2887 (1926); Foerster, Georgi, *Z.physik.Chem. (Bodenstein Festband)*, 453 (1931).
15. Erdey-Grúz, Volmer, *Z.physik.Chem.* **157**A, 165, 182 (1931); Brandes, *Z.physik.Chem.* **142**A, 97 (1929).
16. Bowden, Rideal, *Proc.Roy.Soc.* **120**A, 59 (1928).
17. Bowden, Rideal, *Proc.Roy.Soc.* **120**A, 59 (1928); Левина, Зильберфарб, *Acta Physicochim. URSS* **4**, 275 (1936); Кабанов, *ЖФХ* **8**, 486 (1936); Плесков, *ЖФХ* **19**, 1449 (1939); Hickling, Salt, *Trans.Faraday Soc* **36**, 1226 (1940).
18. Glasstone, *J.Chem.Soc.* **125**, 2414, 2646 (1924); Meunier, *J.chim.phys.* **22**, 629 (1925); Sand, Lloyd, Grant, *J.Chem.Soc.* 378 (1927); Bowden, *Trans. Faraday Soc.* **24**, 473 (1928); Lloyd, *Trans. Faraday Soc.* **25**, 525 (1929); Левина, Заринский, *ЖФХ* **9**, 621 (1937); Луковцев, Левина, Фрумкин, *ЖФХ* **13**,816 (1939); Легран, Левина, *ЖФХ* **12**, 243 (1940).
19. Bowden, *Proc.Roy.Soc.* **126**A, 107 (1929); Bowden, Agar, *Ann.Rep.Chem. Soc.* **35**, 90 (1938).
20. Bowden, Rideal, *Proc.Roy.Soc.* **120**A, 59 (1928); Erdey-Grúz, Volmer, *Z.phys.Chem.* **150**, 203 (1930); Hickling, *Trans.Faraday Soc.* **36**, 364 (1940).
21. MacInnes, Adler, *J.Am.Chem.Soc.* **41**, 194 (1919).
22. Tafel, *Z.phys.Chem.* **50**, 641 (1905).
23. Gurney, *Proc.Roy.Soc.* **134**A, 137 (1931); Fowler, *Trans.Faraday Soc.* **28**, 368 (1932).
24. Smits, The Theory of Allotropy, 1922, str. 115 i nast.; Smits, *Z. physik. Chem.* **172A**, 470 (1935); Erdey-Grúz, Volmer, *Z. physik. Chem.* **150A**, 203 (1930); Erdey-Grúz, Wick, *Z. physik. Chem.* **162**A, 52 (1932).
25. Фрумкин i in., *ЖФХ* **10**, 568 (1937); Луковцев, Левина, Фрумкин, *ЖФХ* **13**, 916 (1939); Фрумкин, *ЖФХ* **24**, 244 (1950).
26. Horiuti, Okamoto, *Sci.Papers Inst.Phys.Chem.Res.Tokyo* **28**, 231 (1936); Watson, Wolfenden, *Trans.Faraday Soc.* **34**, 436 (1938).
27. Bowden, *Proc.Roy.Soc.* **126A**, 107 (1929); Райтер, Ямпольская, *Acta Physicochim. URSS* **7**, 247 (1937).
28. Glasstone, *J.Chem.Soc.* 690 (1929).
29. Bowden, Agar, *Proc.Roy.Soc.* **169A**, 206 (1938).
30. Bowden, Rideal, *Proc.Roy.Soc.* **120A**, 59 (1928).

ROZDZIAŁ XIV

OSADZANIE I KOROZJA METALI

Własności fizyczne metali osadzanych elektrolitycznie. Z powodu dużego znaczenia przemysłowego elektrolitycznego osadzania metali przedmiotem wielu prac był wpływ różnych czynników na własności fizyczne powstających powłok.

Wiadomo, że metale osadzone elektrolitycznie mają strukturę krystaliczną, a postać zewnętrzna otrzymanych powłok zależy głównie od szybkości wzrostu kryształów i szybkości powstawania nowych zarodków. Jeżeli warunki zewnętrzne sprzyjają szybkiemu powstawaniu zarodków, to otrzymuje się osad drobnoziarnisty; natomiast w przypadku szybkiego wzrostu zarodków krystalicznych powstają stosunkowo duże kryształy i powłoka jest chropowata. Głównymi czynnikami wpływającymi na wygląd powłoki są: 1) gęstość prądu katodowego podczas osadzania metalu, 2) stężenie elektrolitu, 3) temperatura, 4) obecność substancji powierzchniowo-czynnych i koloidów, 5) rodzaj elektrolitu i 6) własności metalu elektrody [1].

G ę s t o ś ć p r ą d u. Przy niskich gęstościach prądu wyładowywanie jonów następuje powoli i szybkość wzrostu powstałych zarodków przekracza szybkość powstawania nowych; w tych warunkach powinny powstawać osady grubokrystaliczne. W miarę wzrostu gęstości prądu, wzrasta również szybkość powstawania zarodków i osad dzięki temu staje się bardziej drobnoziarnisty. Przy bardzo wysokich gęstościach prądu stężenie wyładowujących się jonów w pobliżu katody silnie maleje, w wyniku czego kryształy wykazują tendencję wzrostu w kierunku tych warstw roztworu, w których stężenie tych jonów jest większe; wydzielony metal tworzy wtedy narosty rozkrzewione (dendryty). Jeżeli zwiększając gęstość prądu osiągnie się jego wartość graniczną, to równocześnie z metalem będzie się wydzielał wodór. Wydzielanie wodoru wpływa często na proces wzrostu kryształów; mogą powstawać wtedy osady porowate i gąbczaste. Wyładowywanie jonów wodorowych często prowadzi do zalkalizowania roztworu w pobliżu katody, wskutek czego mogą osadzać się wodorotlenki lub sole zasadowe; jeżeli wodorotlenki są inkludowane w osadzie, to powstaje osad drobnoziarnisty i ciemny.

S t ę ż e n i e e l e k t r o l i t u. Wpływ stężenia elektrolitu i gęstości prądu uzupełniają się w znacznym stopniu wzajemnie; przy wzroście stężenia lub przy mieszaniu elekrolitu można stosować wyższe gęstości prądu bez obawy tworzenia osadów grubokrystalicznych lub wydzielania wodoru, któremu towarzyszy powstawanie gąbczastych, ciemnych osadów. Wpływ stężenia na szybkość powstawania zarodków nie jest jasny. Ponieważ wzrost stężenia przyczynia się do powstawania zwartych i dobrze przylegających osadów, niektórzy autorzy uważają, że obecność dużej ilości jonów w stężonym roztworze ułatwia powstawanie nowych zarodków. W niektórych pracach stwierdzono jednak, że szybkość powstawania zarodków maleje ze wzrostem stężenia, a polepszenie własności osadu jest związane ze zwiększeniem szybkości wzrostu kryształów wzdłuż powierzchni katody i ze spadkiem szybkości ich wzrostu w kierunku prostopadłym do tej powierzchni [2].

T e m p e r a t u r a. Wzrost temperatury ma dwojaki wpływ. Z jednej strony sprzyja on dyfuzji, co przeszkadza powstawaniu gruboziarnistych lub gąbczastych osadów przy wysokich gęstościach prądu. Z drugiej strony — powiększa szybkość wzrostu kryształów, co sprzyja wydzielaniu osadów grubokrystalicznych. Wzrost temperatury powoduje również spadek nadnapięcia wodoru, co ułatwia wydzielanie wodoru gazowego. Fakt ten wywołuje spadek kwasowości roztworu w przestrzeni przykatodowej i osadzanie soli zasadowych. W temperaturach umiarkowanych przeważa zazwyczaj wpływ pierwszego z trzech wyliczonych czynników, dzięki czemu jakość osadów jest lepsza. W wyższych temperaturach powstają osady o gorszej jakości.

S u b s t a n c j e p o w i e r z c h n i o w o - c z y n n e. W wielu przypadkach, np. podczas osadzania ołowiu z roztworu jego octanu lub srebra z roztworu azotanu srebra, metale wydzielają się zazwyczaj w postaci stosunkowo dużych kryształów, ale w obecności bardzo małych ilości pewnych substancji koloidalnych lub związków powierzchniowo-czynnych otrzymuje się często powłoki gładkie, drobnoziarniste i drobnokrystaliczne. Nieznaczne ilości dodanych substancji rzędu 0,05 g na litr wywołują duże zmiany w charakterze powłoki; w obecności nadmiernej ilości dodatków można otrzymać osad kruchy lub odstający, mający postać proszku. Wśród tych substancji dodatkowych można wymienić żelatynę, peptony, agar, klej, różne żywice, kauczuk, kazeinę, alkaloidy, cukry, barwniki i kamforę. Każda z wymienionych substancji wykazuje specyficzne działanie; zależy ono od natury metalu i elektrolitu.

Dodatki te są substancjami powierzchniowo-czynnymi i ulegają przypuszczalnie adsorpcji na zarodkach kryształów, hamując w ten sposób ich

normalny wzrost; wyładowujące się jony muszą tworzyć zatem nowe zarodki, co powoduje powstawanie powłok drobnokrystalicznych, gdy w tych samych warunkach elektrolizy bez dodatków powstaje normalnie powłoka grubokrystaliczna. Stwierdzono, że powłoki otrzymywane w obecności substancji dodatkowych zawierają pewne ilości tych substancji, co potwierdza pogląd, że ulegają one adsorpcji na wydzielonym osadzie*.

Nikiel w roztworach siarczanów lub chlorków tworzy zazwyczaj osady gładkie nawet bez dodawania koloidów. Ponieważ osadzeniu niklu towarzyszy zawsze jednoczesne wyładowywanie jonów wodorowych, więc roztwór w pobliżu katody ulega alkalizowaniu, co prowadzi do powstawania wodorotlenków lub soli zasadowych. Substancje te wskutek swego galaretowatego lub koloidalnego charakteru mogą sprzyjać powstawaniu osadów gładkich i drobnoziarnistych; zasługuje na uwagę fakt, że analiza osadów niklu stwierdza obecność znacznych ilości tlenku [3].

E l e k t r o l i t. Istotny wpływ na charakter powłoki osadzonego metalu wykazuje często rodzaj soli metalu. Na przykład ołów z roztworu azotanu ołowiawego wydziela się w postaci chropowatego osadu, natomiast z roztworów soli krzemo- i borofluorków — jako osad gładki. Również i wartościowość kationu wywiera wpływ na postać osadu; z roztworów ołowiu czterowartościowego wydzielają się osady gąbczaste, a z roztworów ołowiu dwuwartościowego powstają stosunkowo duże kryształy. Podobnie również z roztworów cynianów powstają powłoki gładkie, a z roztworów cyninów — powłoki niskiej jakości. Różnice w osadach, powodowane użyciem rozmaitych elektrolitów, można wyjaśnić możliwością powstawania substancji koloidalnych, które sprzyjają tworzeniu się osadów drobnoziarnistych. Być może, że zachodzi to podczas wydzielania ołowiu z roztworów krzemo- i borofluorków, ponieważ podczas ich hydrolizy powstają pewne ilości koloidalnych wodorotlenków krzemu i boru.

Podczas elektrolitycznego osadzania metali występuje ciekawe zjawisko polegające na tym, że w roztworach jonów zespolonych, szczególnie cyjanków, powstają zazwyczaj powłoki gładkie; ma to np. miejsce podczas osadzania srebra, które z roztworów azotanów (z wyjątkiem może bardzo niskich gęstości prądu) wydziela się w postaci osadów o bardzo grubym ziarnie, a z roztworów cyjanków — jako dobrze znane gładkie

* Substancje powierzchniowo-czynne, zwłaszcza w niektórych roztworach, mogą ulegać adsorpcji, szczególnie na określonych krawędziach kryształów metali, hamując wzrost wzdłuż tych krawędzi. W tym przypadku ulega zmianom zewnętrzna postać kryształu, np. zamiast słupków powstają płytki. Powoduje to zmianę spoistości i połysku osadu metalu (przyp. red. wydania rosyjskiego).

powłoki galwaniczne. Niektórzy autorzy uważają, że powstawaniu zarodków sprzyjają bardzo małe stężenia zwykłych jonów w roztworach soli zespolonych, np. Ag^+ w roztworach $Ag(CN)_2^-$. Inni autorzy jednak sądzą, że wspólnie z metalem osiada również pewna ilość nierozpuszczalnej soli, np. cyjanku srebra, który działa jak substancja dodatkowa, utrudniając wzrost kryształów. Powstawanie takich trudno rozpuszczalnych osadów na katodzie jest związane z wyładowywaniem pewnych kationów zespolonych, np. kationów $Ag_2(CN)^+$, prowadzącym do wydzielenia srebra i cyjanku srebra bezpośrednio się stykających z sobą. Można przypuszczać, że takie jony znajdują się w roztworach zespolonych cyjanków srebra [4]. Istnieje również inny pogląd, że osadzanie metalu na katodzie z roztworów soli zespolonych nie jest wynikiem wyładowywania kationów, które istnieją w tych roztworach w bardzo małych stężeniach. Uważa się, że proces ten polega na uzyskaniu przez jony zespolone typu $Ag(CN)_2^-$ dodatkowego naboju, co powoduje powstawanie jonów typu $Ag(CN)_2^{--}$; związek ten jest nietrwały i szybciej lub wolniej rozpada się na srebro i jony cyjanowe. Wydzielanie srebra jest zatem procesem wtórnym i dlatego decydują o nim inne warunki, niż w przypadku wydzielania metali z roztworów zwykłych jonów, gdzie następuje wyładowywanie bezpośrednie*. Najlepsze osady chromu otrzymuje się z roztworów kwasu chromowego, zawierających pewne, nieduże ilości anionów obcych, np. siarczanów. Można przypuszczać, że na charakter powłoki wywiera wpływ powstająca na katodzie warstewka chromianu chromowego.

M e t a l e l e k t r o d y. Mimo że rzadko obserwuje się wpływ metalu elektrody na zewnętrzną postać osadu, to istnieją jednak dowody na to, że własności metalu elektrody wywierają pewien wpływ na wzrost kryształów. W wielu przypadkach ogólna orientacja kryształów, przynajmniej w pierwszych warstwach osadu, stanowi przedłużenie orientacji kryształów metalu elektrody.

Zdolność rozpraszania.** Nazwą *zdolność rozpraszania* określa się własność roztworu, dzięki której na katodzie o nierównych kształtach można otrzymać stosunkowo równomierny osad metalu. Zagadnienie to

---

* Należy podkreślić, że stężenie jonów srebra w roztworze soli zespolonej, zawierającym nadmiar jonów CN^-, jest bardzo małe i wynosi około 10^{-19} moli na litr. Trudno rzeczywiście przyjąć, że przy takim stężeniu proces katodowego wydzielania srebra może zachodzić dzięki wyładowywaniu się jonów Ag^+ z pewną skończoną szybkością. Jednakże pogląd, że srebro wydziela się z anionu bezpośrednio w wyniku przejścia doń dodatkowego elektronu nie jest jedynym możliwym mechanizmem [А. Т. Баграмян, Н. Н. Балашова, *ЖФХ* **24**, 96 (1950)] (przyp. red. wydania rosyjskiego).

** W technice przyjęto termin „wgłębność kąpieli". (przyp. tłum.).

jest skomplikowane; przyczyn dobrej lub złej zdolności rozpraszania jeszcze dobrze nie wyjaśniono. Z punktu widzenia teorii na zdolność rozpraszania powinny wpływać: 1) prędkość wzrostu potencjału katody ze wzrostem gęstości prądu i 2) przewodnictwo roztworu. Jeżeli na pewnym obszarze katody następuje intensywniejsze osadzanie metalu, to rzeczywista gęstość prądu będzie tu większa niż na pozostałej przestrzeni. Jeżeli tej większej gęstości prądu ma odpowiadać znacznie większa wartość potencjału, to na rozpatrywanym obszarze następuje automayczny spadek gęstości prądu, ponieważ przyłożona SEM jest stała. Innymi słowy, zależność potencjału katody od gęstości prądu wyrażona krzywą stromą odpowiada równomiernemu rozdziałowi prądu granicznego i odpowiednio dobrej zdolności rozpraszania. Jest to niewątpliwie słuszne w pewnych przypadkach, lecz dla roztworu zespolonego cyjanku srebra, zawierającego nadmiar wolnego cyjanku, należy wziąć pod uwagę jeszcze inne ważne czynniki, ponieważ roztwór ten ma doskonałą zdolność rozpraszania, mimo że w tym przypadku ze wzrostem gęstości prądu nie następuje znaczny wzrost polaryzacji. Dodatek substancji koloidalnych powiększa zdolność rozpraszania roztworu, a wzrost temperatury i mieszanie wykazuje działanie przeciwne.

Jeżeli przewodnictwo elektrolitu jest małe, to linie sił pola elektrycznego będą się zagęszczały na odcinkach położonych najbliżej anody i zdolność rozpraszania będzie mała. W roztworze dobrze przewodzącym żadne obszary katody nie będą specjalnie uprzywilejowane; duże przewodnictwo będzie zatem powiększało zdolność rozpraszania. Przewodnictwo kąpieli stosowanych w galwanostegii jest jednak zazwyczaj tak duże, że czynnik ten nie ma dostrzegalnego wpływu na zdolność rozpraszania*.

Jednoczesne wyładowywanie kilku rodzajów kationów. Jeżeli w roztworze znajdują się dwa rodzaje kationów, to istnieje możliwość ich równoczesnego wyładowywania się. Zagadnienie to jest ciekawe nie tylko ze względu na elektrolityczne osadzanie stopów, lecz również i ze względu na osadzanie pojedynczych metali, ponieważ roztwory wodne zawierają zawsze jony wodorowe. Gdyby nie istniały rozmaite komplikujące czynniki, jak np. wpływ jednego z metali na potencjał wydzielania drugiego, to zasadniczo zagadnienie to byłoby stosunkowo proste. Jeżeliby potencjały wyładowywania (redukcji) obu metali nie różniły się od siebie, to zachodziłoby osadzanie równoczesne. Na przykład potencjał odwracalny

---

* Dobry, praktyczny sposób określania zdolności rozpraszania i zastosowanie go do procesu niklowania podał N. T. Kudriawcew [*ЖПХ* **22**, 367 (1949)] (przyp. red. wydania rosyjskiego).

metalu A w roztworze jego jonów o aktywności a_{A^+}, tj. potencjał elektrody A, A^+ wyraża się następującym równaniem:

$$E = E^0_A + \frac{RT}{z_A F} \ln a_{A^+}$$

i teoretyczny potencjał wyładowywania $E_{wyład}$, gdy nie ma polaryzacji, jest równy potencjałowi równowagi, tj.

$$E_{wyład} = E^0_A + \frac{RT}{z_A F} \lg a_{A^+}.$$

W celu otrzymania rzeczywistego potencjału wyładowywania należy uwzględnić nadnapięcie ω_A; wtedy

$$E_{wyład} = E^0_A - \omega_A + \frac{RT}{z_A F} \ln a_{A^+}.$$

Jeżeli roztwór zawiera dwa rodzaje kationów, z których jednym mogą być jony wodorowe, to będą się one wydzielać równocześnie pod warunkiem, że nie oddziałują na siebie wzajemnie w roztworze lub osadzie. Równoczesne wydzielanie rozpoczyna się, gdy ich potencjały wyładowywania wyrównają się, tj.

$$E^0_A - \omega_A + \frac{RT}{z_A F} \ln a_{A^+} = E^0_B - \omega_B + \frac{RT}{z_B F} \ln a_{B^+}. \quad (1)$$

Zagadnienie równoczesnego wydzielania można rozpatrzyć z dwóch stron: 1) równoczesne wydzielanie może być pożądane, np. podczas osadzania stopów, 2) równoczesne wydzielanie może być niepożądane, jak np. w przypadku elektroanalizy. Oba te zagadnienia zostaną kolejno rozpatrzone.

Analiza równania (1) wykazuje, że wartości potencjałów wyładowywania mogą być sobie bliskie w trzech przypadkach: 1) jeżeli potencjały normalne są w przybliżeniu równe, a nadnapięcia są małe, 2) jeżeli potencjały normalne są różne, a nadnapięcia procesu wydzielania kationów różnią się wystarczająco, aby skompensować tę różnicę i 3) jeżeli różnice potencjałów odwracalnych i nadnapięć są kompensowane różnicami aktywności jonów. Znane są przykłady dla wszystkich trzech przypadków.

P r z y k ł a d 1. Potencjały normalne ołowiu i cyny wynoszą odpowiednio −0,126 i −0,140 V, tj. różnią się tylko o 0,014 V, a ponieważ wydzieleniu obu metali towarzyszy bardzo małe nadnapięcie, więc wystarczy mała zmiana stężeń jonów dla umożliwienia równoczesnego osadzania ołowiu i cyny z roztworu ich chlorków i fluoroboranów. Jeżeli roztwór jest kwaśny, to teoretycznie możliwe jest wyładowywanie się jeszcze jonów wodorowych, ponieważ potencjał normalny wodoru równy

jest zeru. Jednak z powodu dużego nadnapięcia wodoru na ołowiu i cynie nie obserwuje się znacznego wydzielania wodoru w tym przypadku. Drugim prostym przykładem równoczesnego wyładowywania jonów różnego rodzaju jest osadzanie się miedzi i bizmutu z roztworu ich zwykłych soli; potencjały normalne tych metali wynoszą odpowiednio 0,34 i 0,23 V, a nadnapięcie wydzielenia tych metali można pominąć. Skład osadu zależy od stężenia obu jonów obecnych w roztworze i od gęstości prądu; szybkości wyładowywania regulują się same w ten sposób, że skład warstwy roztworu, znajdującej się w bezpośredniej bliskości katody, czyni zadość równaniu (1) dla danego potencjału katodowego.

P r z y p a d e k 2*. Ponieważ potencjał wyładowywania jonów cynkowych w molowym roztworze siarczanu cynkowego wynosi około −0,77 V, a potencjał wyładowywania wodoru (nawet z roztworu obojętnego) jest mniej ujemny i wynosi −0,4 V, to można byłoby oczekiwać, że przede wszystkim wydzielać będzie się wodór, a nie cynk. Jednakże duże nadnapięcie wodoru na katodzie cynkowej, a mianowicie około 0,7 — 0,8 V** prowadzi do tego, że wartości obu rzeczywistych potencjałów wyładowywania są bardzo zbliżone i ze słabo kwaśnych roztworów następuje równoczesne wydzielanie cynku i wodoru.

Podczas osadzania żelaza, kobaltu albo niklu stosunek wielkości potencjału odwracalnego i nadnapięcia prowadzi w każdym z tych przypadków do równoczesnego wydzielenia metalu i wodoru. W celu zwiększenia wydajności osadzanego metalu należałoby powstrzymać wydzielanie wodoru; w tym celu podwyższa się *pH* roztworu. Jednakże możliwość powiększenia *pH* jest ograniczona wskutek niebezpieczeństwa osadzania się soli zasadowych.

Niekiedy dwa metale mają w pewnej temperaturze odległe wartości potencjału wydzielania, w innej natomiast temperaturze bliskie dzięki zmianie nadnapięcia. Tak jest właśnie w przypadku wydzielania cynku i niklu z amoniakalnego roztworu wodnego: w temperaturze 90°C nadnapięcia wydzielenia cynku i niklu są małe i potencjały wyładowywania różnią się znacznie od siebie. W temperaturze 20°C nadnapięcie wydzielania niklu przesuwa jego potencjał wyładowywania na około 0,3 V w stronę ujemną i osadzanie cynku z wodnego roztworu amoniaku może następować równocześnie z osadzaniem niklu.

---

* Ilościowe opracowanie tego problemu podano w pracach O. A. J e s s i n a i in. [*ЖФХ* **8**, 326 (1936); **6**, 795, 1071 (1935)] (przyp. red. wydania rosyjskiego).

** Podana wartość nadnapięcia dotyczy niedużych gęstości prądu na średnio czystym cynku. Gdy cynk jest bardzo czysty, to ze słabo kwaśnego roztworu wodór praktycznie się nie wydziela (przyp. red. wydania rosyjskiego).

Przypadek 3. Mimo że potencjały normalne osadzania kadmu i miedzi oraz cynku i miedzi są odległe od siebie, można je zbliżyć przez zmianę aktywności lub stężeń jonów tych metali. Po dodaniu cyjanku potasowego do roztworów tych soli powstają w każdym przypadku cyjanki zespolone; jednakże z powodu różnic wartości stałych dysocjacji jonów zespolonych (patrz str. 208), potencjały wyładowywania przesuwają się w różnym stopniu. Tablica 83 ilustruje ten przypadek; podano w niej potencjały wydzielenia srebra, miedzi, kadmu i cynku z roztworów ich siarczanów oraz zespolonych cyjanków, zawierających nadmiar wolnego cyjanku [5]. Roztwory zawierają w przybliżeniu 1 gramoatom odpowiedniego metalu na litr. Z tablicy widać, że równoczesne osadzanie miedzi, kadmu i cynku z roztworów zawierających zwykłe jony jest niemożliwe, a powinno ono następować i następuje z roztworów cyjanków zespolonych.

Tablica 83

Potencjały osadzania (redukcji) z roztworów jonów zwykłych i zespolonych

Metal	Siarczan	Zespolony cyjanek
Srebro	0,80	— 0,5
Miedź	0,34	— 1,0
Kadm	— 0,40	— 0,9
Cynk	— 0,76	— 1,2

Specjalny przypadek zmiany stężenia jonów ma miejsce, gdy całkowita gęstość prądu przekracza wartość graniczną dla jednego rodzaju jonów; stężenie tych jonów przy katodzie spada do bardzo małej wartości i potencjał katody wzrasta tak, że umożliwia to wyładowywanie innych jonów. Na przykład z roztworu zawierającego siarczany miedziowy i cynkowy przy stosunkowo niskich gęstościach prądu wydziela się jedynie miedź; jednak gdy gęstość prądu przekroczy wartość graniczną dla jonów miedzi, to następuje równoczesne wyładowywanie jonów miedzi i cynku i osadza się stop obu metali.

Depolaryzacja wskutek wydzielania metalu. Równoczesne wyładowywanie dwóch rodzajów jonów można osiągnąć również i w inny sposób. Jeżeli osadzany metal jest rozpuszczalny w materiale katody lub tworzy z nią związek chemiczny, rozpuszczalny w materiale katody, to cząstkowy molowy potencjał termodynamiczny substancji osadzanej maleje i osadzanie może następować przy mniej ujemnym potencjale niż potencjał odwracalny wydzielenia czystego metalu.

Jaskrawym przykładem depolaryzacji tego typu, noszącym nazwę depolaryzacji wskutek wydzielania metalu, jest zmiana potencjału wydzielania podczas wyładowywania jonów sodu lub innego metalu alkalicznego na katodzie rtęciowej w roztworze obojętnym lub alkalicznym. Potencjał odwracalny wydzielenia czystego sodu z roztworu, zawierającego 1 gramorównoważnik soli sodowej na litr, wynosi około —2,7 V (patrz tabl. 49), lecz wskutek powstawania związków sodu rozpuszczalnych w rtęci obserwuje się wyładowywanie się jonów sodowych już przy —1,2 V. W roztworze obojętnym soli sodowej, gdy $pH = 7$, potencjał odwracalny jonów wodorowych wynosi —0,4 V, lecz na czystej katodzie rtęciowej, nawet przy małych gęstościach prądu, występuje duże nadnapięcie wodoru równe około 0,8 V (patrz tabl. 78); wydzielanie wodoru nie nastąpi zatem, dopóki potencjał katody nie osiągnie wartości — 1,2 V. Dlatego jest zrozumiałe, że dzięki wysokiemu nadnapięciu wodoru na katodzie rtęciowej i dużej depolaryzacji, towarzyszącej wyładowywaniu jonów sodowych, wydzielenie sodu z roztworów wodnych przy $pH = 7$ może następować równocześnie z wydzielaniem wodoru. Można zauważyć, że jeżeli nawet używa się, jako roztworu wyjściowego, roztworu obojętnego, np. roztworu chlorku sodowego, to w pobliżu katody następuje zalkalizowanie roztworu; wtedy potencjał, przy którym w sposób dostrzegalny wydziela się wodór, będzie jeszcze bardziej ujemny, a mianowicie wyniesie około —1,6 V i będzie następowało przede wszystkim wydzielanie sodu. Te prawidłowości umożliwiają przyrządzanie rozcieńczonych amalgamatów alkalicznych na drodze elektrolizy roztworów chlorków metali alkalicznych. Metodę tę stosuje się przy produkcji wodorotlenków metali alkalicznych*.

Depolaryzacja wskutek wydzielania metalu zachodzi niekiedy dzięki powstawaniu związków lub roztworów stałych dwu równocześnie wydzielanych metali. Zazwyczaj wartość potencjału odwracalnego roztworu stałego znajduje się między potencjałami poszczególnych składników czystych, a więc stop, zawierający dwa metale, może być osadzany przy

---

* Na drodze elektrolizy „metodą rtęciową" można otrzymywać amalgamaty, a z nich wodorotlenki o dużej czystości. Przy wydzielaniu sodu na rtęci osiąga się — nawet w warunkach przemysłowych — zupełne zahamowanie wydzielania wodoru. W warunkach laboratoryjnych można również otrzymać stały amalgamat sodu z roztworu zasady bez widzialnego wydzielania wodoru. W tym celu należy po rozpoczęciu elektrolizy parę razy przerwać proces i przepuszczać rtęć przez rozdzielacz w celu usunięcia zanieczyszczeń znajdujących się na powierzchni rtęci.

Technologię elektrolizy rtęciowej opisano w podręczniku: В. Г. Хомяков, В. П. Машовец, Л. Л. Кузьмин, Технология электрохимических производств, ГНТИ, Химиздат, М.-Л. 1949, стр. 327 — 344 (przyp. red. wydania rosyjskiego).

mniej ujemnym potencjale niż potencjał potrzebny do wydzielania mniej szlachetnego składnika w stanie czystym. W ten sposób można przypuszczalnie rozumieć fakt równoczesnego osadzania cynku i niklu przy potencjale około $-0,6$ V, podczas gdy potencjał wydzielenia czystego cynku jest prawie o 0,2 V bardziej ujemny [6]. Równoczesne osadzanie metali grupy żelaza wyjaśnia się częściowo bliskością ich potencjałów wyładowywania, jednak tworzenie (przy osadzaniu) roztworów stałych odgrywa tu również ważną rolę. Mimo że potencjały wydzielania kobaltu i niklu są niższe niż potencjał wydzielania żelaza, osad powstający na katodzie zawiera prawie zawsze stosunkowo więcej żelaza [7].

Rozdzielanie metali za pomocą elektrolizy. W ilościowej elektroanalizie [8] ważne jest całkowite oddzielenie jednego metalu od drugiego. Warunki, w których rozdzielenie jest możliwe, można określić na podstawie podanej już dyskusji równoczesnego wydzielania dwóch metali. Warunki te należy dobrać tak, aby potencjały wyładowywania poszczególnych kationów w danym roztworze różniły się znacznie od siebie. Jeżeli potencjały normalne metali są wystarczająco odległe od siebie i wydzielaniu nie towarzyszy znaczne nadnapięcie, to możliwe jest ilościowe rozdzielenie tych metali. Odnosi się to do metali nie tworzących związków lub roztworów stałych w danych warunkach wydzielania.

Wskutek spadku stężenia jonu wydzielanego podczas elektrolizy metalu potencjał wydzielenia staje się coraz bardziej ujemny i pod koniec może się zbliżyć do potencjału wydzielania drugiego metalu. Tak np., jeżeli stężenie jonów spadnie do 0,1% swej wartości początkowej, to w zwykłych temperaturach potencjał staje się o $3 \cdot 0,0295$ V bardziej ujemny dla metalu dwuwartościowego i o $3 \cdot 0,059$ dla jednowartościowego. Jeżeli początkowe potencjały wydzielenia dwóch metali różnią się przynajmniej o 0,2 V, to pierwszy metal zostanie prawie ilościowo usunięty z roztworu (błąd oznaczenia wyniesie mniej niż 0,1%), zanim zacznie się wydzielać metal drugi. Jeżeli w 1 litrze roztworu jest po 1 molu każdej z prostych soli srebra, miedzi i kadmu, to wydzielenie metali rozpocznie się odpowiednio przy potencjale 0,79; 0,32 i $-0,40$ V; srebro można oczywiście wydzielić ilościowo przed rozpoczęciem wydzielania miedzi, którą z kolei również można praktycznie ilościowo oddzielić od kadmu. Należy podkreślić, że gęstość prądu podczas oznaczania powinna być mniejsza od wartości granicznej dla metalu osadzanego; warunek ten łatwo może być spełniony na początku elektrolizy, jednak przy końcu elektrolizy prąd powinien by spaść do zera. Ponieważ w rzeczywistości gęstość prądu musi mieć wartość dającą się obserwować, więc efektywność rozdzielenia nie zawsze jest tak duża, jak można by przypuszczać na podstawie wielkości różnicy potencjałów.

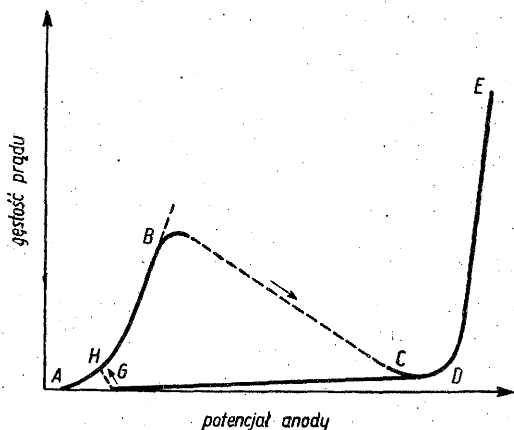
Jeżeli wartości potencjałów wydzielania dwóch metali są bliskie siebie, to warunki można zmienić tak, że różnica potencjałów osadzania metali będzie wystarczająca dla ich rozdzielenia. Na przykład w rozważanym wyżej przypadku cynku i niklu w amoniakalnym roztworze, potencjały wydzielania są bliskie siebie w temperaturze 20°C, a dalekie w temperaturze 90°C.

Drugim przykładem jest układ miedź-bizmut, w którym z roztworu prostych soli miedzi i bizmutu następuje równoczesne osadzanie tych metali; po dodaniu cyjanku powstaje cyjanomiedziowy jon zespolony i potencjał wydzielania miedzi staje się bardziej ujemny (por. tabl. 83). Jeżeli doda się kwasu cytrynowego lub winowego dla utrzymania bizmutu w roztworze, to dodatek cyjanku wpływa tylko nieznacznie na potencjał osadzania tego metalu; w tych warunkach można oddzielić ilościowo bizmut od miedzi.

Podczas elektrolitycznego rozdzielania metali w celach analitycznych korzystnie jest kontrolować potencjał katody; najwygodniej można to osiągnąć przez zastosowanie elektrody porównawczej (według schematu podobnego do podanego na rys. 107) i przybliżonego pomiaru SEM za pomocą urządzenia potencjometrycznego z woltomierzem (patrz rys. 61). Gdy przez roztwór płynie prąd o natężeniu od 3 do 10 A, dokonuje się pomiaru potencjału katody na początku elektrolizy; w miarę usuwania osadzanych jonów zmniejsza się stopniowo natężenie prądu tak, aby potencjał katody pozostawał bez zmiany. W ten sposób zapobiega się wzrostowi gęstości prądu powyżej wartości granicznej. Gdy natężenie prądu spadnie do około 0,2 A, to stwarza się możliwość wzrostu potencjału katody o około 0,2 V w stronę ujemną. Wtedy można już pominąć stężenie pozostałych w roztworze jonów osadzanego metalu. Dla przyśpieszenia procesu elektrolizy dobiera się warunki w ten sposób, aby szybkość dyfuzji jonów do katody rosła; można wtedy używać większych gęstości prądu bez obawy wydzielenia drugiego metalu. W przypadku tzw. szybkich metod elektroanalizy używa się szybko obracających się elektrod w kształcie siatki i proces prowadzi się w miarę możności w temperaturze podwyższonej.

Pasywność elektrochemiczna. Rozpatrując w rozdziale XIII zagadnienie potencjałów anodowych przyjmowaliśmy, że rozpuszczanie anody zaczyna się zwykle z chwilą osiągnięcia potencjału nieco bardziej dodatniego niż potencjał odwracalny w danym elektrolicie. W miarę wzrostu gęstości prądu potencjał rośnie wskutek polaryzacji stężeniowej, jednak zmiana ta jest zazwyczaj nieduża. Na str. 522 podkreślono, że w zwykłych temperaturach anodowe rozpuszczanie metali grupy żelaza nie rozpoczyna się, dopóki potencjał anodowy nie przekroczy teoretycznego potencjału odwracalnego o stosunkowo dużą wartość, np. od 0,3 do 0,4 V

w zwykłej temperaturze; ta znaczna polaryzacja lub nieodwracalność tłumaczy się tym, że jeden z etapów procesu jonizacji jest powolny i wymaga wysokiej energii aktywacji. Mimo tej dużej polaryzacji anoda z żelaza, niklu lub kobaltu jednak rozpuszcza się ilościowo zgodnie z prawami Faradaya. W miarę powiększania gęstości prądu osiąga się punkt, w którym potencjał anody nagle wzrasta i jednocześnie maleje natężenie prądu; anoda przestaje się wtedy praktycznie rozpuszczać, pozostając poza tym niezmienioną w sposób widoczny. Mówi się, że metal przechodzi wtedy w stan pasywny, a zjawisko to nosi nazwę *pasywacji*; ponieważ w tym przypadku pasywność powstaje dzięki obróbce anodowej, tj. elektrochemicznej, jednego z tych przymiotników używa się często do określenia rozpatrywanego typu pasywacji [9].



119. Pasywacja anodowa.

Rysunek 119 ilustruje ogólny przebieg zmiany potencjału anody żelaznej, niklowej lub kobaltowej podczas zwiększania gęstości prądu; odcinek *AB* przedstawia zmianę potencjału anody, gdy anoda jest aktywna i rozpuszcza się ilościowo. W punkcie *B* elektroda ulega pasywacji i potencjał szybko rośnie aż do punktu *C*, przy czym natężenie prądu spada, ponieważ wtedy dla przepływu prądu przez układ potrzeba większego napięcia. Jeżeli natężenie prądu dalej wzrasta, potencjał rośnie w kierunku dodatnim aż do punktu *D*, w którym zaczyna przebiegać nowy proces; jest to zazwyczaj wydzielanie tlenu; dalej poza tym punktem — jak widać z wykresu — przepływowi znacznego prądu towarzyszy tylko nieznaczny wzrost polaryzacji. W obszarze *CE* anoda przestaje się prawie rozpuszczać. Jeżeli zacznie się zmniejszać natężenie prądu od punktu *E*, to w punkcie *C* nie dojdzie się z powrotem do stanu aktywnego anody; trzeba zmniejszyć natężenie prądu do znacznie mniejszej wartości, np. odpowiadającej punktowi *G*, aby potencjał uległ zmianie do wartości odpowiadającej punktowi *H* i aby rozpoczęło się ilościowe rozpuszczanie anody. Jeżeli prąd przerwiemy w chwili, gdy anoda znajduje się w stanie pasywnym, to ulega ona powolnej aktywacji. Metal spasywowany szybko się aktywuje, gdy znajdzie się na biegunie ujemnym. Metal można zaktywować przez użycie go jako katody ogniwa, przez zetknięcie go z meta-

lem mniej szlachetnym albo przez zdrapywanie jego powierzchni w roztworze. Metal aktywny obnażony w miejscu zadrapanym i pozostały metal spasywowany tworzą zwarte ogniwo galwaniczne, w którym metal spasywowany odgrywa rolę katody.

W danych warunkach najłatwiej pasywuje się nikiel, następnie kobalt i na koniec żelazo; żelazo pasywuje się znacznie trudniej niż nikiel. Metale grupy żelaza łatwiej pasywują się w roztworach alkalicznych niż w kwaśnych, a utleniacze, jak np. jodany, bromiany, chromiany i azotany, sprzyjają powstaniu stanu spasywowanego; obecność jonów chloru przeszkadza pasywacji*. Wzrost temperatury podwyższa gęstość prądu, potrzebną w danych warunkach do spasywowania anody.

Anodę chromową można również spasywować, chociaż jej zachowanie różni się nieco od zachowania metali grupy żelaza. Przy niskich gęstościach prądu anoda rozpuszcza się tworząc jony chromawe Cr^{++}, jednak gdy ulegnie ona pasywacji, rozpuszczanie nie ulega zahamowaniu, a potencjał szybko wzrasta do około 1,1 V i chrom przechodzi do roztworu jako jony sześciowartościowe CrO_4^{--}. Tlen nie wydziela się dlatego, że proces $Cr \rightarrow CrO_4^{--}$ zachodzi przy potencjale mniej dodatnim niż wydzielanie tlenu w tym samym roztworze. Jeżeli elektrolit zawiera jony jodowe, J^-, to wyładowywanie tych jonów może zachodzić przy jeszcze niższym potencjale wynoszącym 0,6 V; anoda chromowa pasywuje się i przestaje się rozpuszczać, a następuje wydzielanie się jodu. Chrom pasywuje się w roztworze alkalicznym łatwiej niż w kwaśnym, a podwyższenie temperatury przeszkadza pasywacji, podobnie jak w przypadku innych metali grupy żelaza; jony chlorowe działają słabiej depasywująco na anodę chromową. Anoda chromowa spasywowana zachowuje tę własność przez pewien czas bez przepływu prądu nawet w roztworze kwaśnym, jednak wraca szybko do stanu aktywnego podczas polaryzacji katodowej.

Molibden i wolfram łatwiej się pasywują w roztworze kwaśnym niż w alkalicznym; ich zachowanie się jest zatem zupełnie inne niż chromu i metali grupy żelaza. Utleniacze ułatwiają zazwyczaj pasywowanie, jednak nie w przypadku anody cynowej; wtedy również jony chlorowe nie utrudniają pasywowania, jak w przypadku innych anod. Widać z tego, że poszczególne metale przechodzą w stan pasywny w różnych specyficznych dla nich warunkach.

Platyna i złoto uważane są za metale chemicznie odporne wskutek tego, że znajdują się prawie zawsze w stanie pasywnym. Anoda złota

* Chlorków dodaje się przy niklowaniu i w pewnych innych procesach galwanicznych w celu zapobiegania pasywacji anod.

w obojętnych lub kwaśnych roztworach chlorków rozpuszcza się dając jony Au^{+++} przy potencjale około 1,2 V, gdy gęstość prądu jest bardzo mała; jednak w miarę zwiększania gęstości prądu potencjał szybko rośnie do 1,7 V i rozpuszczanie ustaje, a rozpoczyna się wydzielanie chloru. Platyna jest w rzeczywistości mniej szlachetna niż złoto*, lecz dużo łatwiej przechodzi w stan pasywny, szczególnie w roztworach kwasów tlenowych; niemniej jednak, jeżeli w roztworze jest amoniak lub kwas solny, to platyna ulega jako anoda rozpuszczaniu, zwłaszcza jeśli jest w postaci bardzo rozdrobnionej.

Pasywność a gęstość prądu. Początkowo uważano, że dla spasywowania anody należy osiągnąć pewną krytyczną wartość gęstości prądu; badania M ü l l e r a [10], mające na celu wyjaśnienie zagadnienia pasywacji**, wykazały, że pogląd ten jest niesłuszny. Używając elektrod poziomych, zaopatrzonych w szklane ścianki, które nie pozwalały na dyfuzję produktów anodowych od anody, stwierdzono, że pasywacja może być wywołana za pomocą bardzo małych gęstości prądu, jeżeli tylko czas jego przepływu jest wystarczający do spasywowania. Jednak ze wzrostem gęstości prądu maleje czas potrzebny do powstania pasywacji anodowej. Na przykład w 1n roztworze kwasu siarkowego żelazo pasywuje się po 12,4 sekundach przy gęstości prądu równej 289 mA/cm^2; jeżeli jednak gęstość prądu spadnie do 15 mA/cm^2, to czas potrzebny do spasywowania wzrasta do 848 sekund. Okazało się, że hamując dyfuzję jonów od anody można spasywować metal przy znacznie niższych gęstościach prądu niż stosowane w warunkach intensywniejszej dyfuzji. Mieszanie roztworu lub podwyższanie temperatury przedłuża czas potrzebny do spasywowania przy danej gęstości prądu; jeżeli jednak roztwór jest uprzednio nasycony solą powstającą przy rozpuszczaniu anody, czas pasywacji maleje.

Z podanych faktów wynika, że w określonych przypadkach występowanie pasywności jest związane z nasyceniem roztworu w bezpośredniej bliskości anody i wydzieleniem osadu stałego. W pewnych warunkach tego rodzaju osady można wyodrębnić i zbadać ich własności chemiczne.

* Obliczone potencjały normalne platyny i złota wynoszą:

	Potencjał, V
$Au = Au^{+++} + 3\varepsilon$	1,42
$Pt = Pt^{++} + 2\varepsilon$	~ 1,2
$Au + 4Cl^- = AuCl_4^{-} + 3\varepsilon$	1,00
$Pt + 4Cl^- = PtCl_4^{--} + 3\varepsilon$	0,73

(przyp. red. wydania rosyjskiego).

** Dotyczy to pasywacji powodowanej osadzeniem warstwy blokującej z roztworu (przyp. red. wydania rosyjskiego).

Bezpośrednio przed nastąpieniem pasywacji na powierzchni metalu powstaje widoczny osad, ale gdy elektroda jest rzeczywiście spasywowana i wywiązuje się na niej tlen, to osad ten oddziela się i przechodzi do roztworu, a elektroda wydaje się zupełnie czysta [11].

Pasywność chemiczna. Jeżeli żelazo zanurzyć w stężonym kwasie azotowym o gęstości wyższej niż 1,25, to kwas początkowo działa na metal, ale po pewnej chwili rozpuszczanie żelaza ustaje; mimo że wygląd zewnętrzny żelaza nie ulega zmianie, metal ten nie rozpuszcza się już w rozcieńczonym kwasie azotowym ani nie redukuje jonu srebra w roztworze azotanu. Żelazo zatem uległo pasywacji; ponieważ efekt ten wywołano działaniem chemicznym, nosi on nazwę *pasywności chemicznej*. Nie tylko kwas azotowy, lecz i wiele innych utleniaczy może wywoływać pasywację żelaza oraz kobaltu, niklu i chromu. Podobnie jak i w przypadku pasywności elektrochemicznej metal staje się ponownie aktywny, jeżeli zostanie poddany dowolnej obróbce katodowej. Metal zanurzony w pewnych roztworach powoli przechodzi w stan aktywny; proces ten następuje łatwiej w obecności jonów chlorowych oraz w podwyższonej temperaturze. Ogólnie biorąc, pasywność elektrochemiczna i chemiczna są bardzo do siebie podobne; przypuszczalnie przyczyny powstania ich są podobne.

Metale grupy żelaza i chromu mogą ulec pasywacji podczas ogrzewania na powietrzu, a stan półpasywny, przy którym wartość potencjału metalu leży zwykle między wartościami odpowiadającymi stanowi całkowitej pasywacji i stanowi aktywnemu, może być osiągnięty dla tych metali oraz dla molibdenu, wolframu i wanadu przez zwykłe zetknięcie się z powietrzem. Odporność na korozję stali nierdzewnej i powłok chromowych tłumaczy się pasywnością powstającą wskutek zetknięcia się z powietrzem.

Teorie pasywności. Zjawiskom pasywności poświęcono wiele badań i podano wiele teorii dla ich objaśnienia. Najczęściej obecnie przyjmuje się poglądy, będące modyfikacją poglądów F a r a d a y a (1836 r.). Faraday uważał, że powierzchnia pasywnego metalu jest utleniona lub że „atomy metali znajdują się w takim stosunku do tlenu elektrolitu, jaki jest równoważny utlenieniu". Można przypuszczać, że warstewka tlenku jest tak cienka, że jest niewidoczna. Wskutek pokrycia całej powierzchni metalu tlenkiem metal nie może rozpuszczać się anodowo, nie ulega działaniu kwasów i nie wypiera innych metali z roztworu. Teoria ta była ogólnie przyjęta do czasu, gdy H i t t o r f w swojej pracy nad chromem wykazał, że teoria ta natrafia na znaczne trudności i że własności tlenku, będącego przyczyną aktywności, powinny by się różnić od własności dowolnych znanych tlenków tego metalu. Na podstawie dokonanych

w dalszym ciągu obserwacji ustalono, że zdolność odbijania światła przez spasywowaną anodę i katodę (aktywną) jest jakoby jednakowa, co pozwoliło na wyciągnięcie wniosku, że nie istnieje żadna warstewka tlenku na anodzie.

Znaczna część podanych wyżej trudności została ostatnio pokonana. Po pierwsze wiadomo, że tlenek żelaza, jak również i tlenki szeregu innych metali po ogrzaniu przestają się rozpuszczać w kwasach, a zatem istnieje możliwość, że tlenek na żelazie spasywowanym znajduje się w podobnej, zwartej i chemicznie odpornej postaci. Po drugie wykazano, że postać aktywna i pasywna różnią się stopniem odbijania światła spolaryzowanego i nie wykazują takiej samej emisji fotoelektrycznej. E v a n s o w i udało się w szeregu przypadków rozpuścić wewnętrzną część elektrody żelaznej spasywowanej dzięki polaryzacji anodowej, działaniu substancji utleniających lub powietrza. Po całkowitym rozpuszczeniu metalu w tych doświadczeniach pozostała bardzo cienka, przezroczysta i prawie bezbarwna błonka tlenku. Natura tego tlenku nie została ostatecznie wyjaśniona; niektórzy autorzy uważają, że stanowi ona jedną z postaci Fe_2O_3, inni zaś sądzą, że jest ona podobna do Fe_3O_4 lub nawet FeO_3; stwierdzono, że tlenek ten nie rozpuszcza się w kwasach [12].

Jeżeli przyczyną pasywności są błonki tlenków, to można oczekiwać, że anoda będzie się pasywowała tym łatwiej w danym elektrolicie, im gorzej jest w nim rozpuszczalny odpowiedni tlenek. Tlenki żelaza, kobaltu, niklu i chromu są rzeczywiście trudniej rozpuszczalne w roztworach alkalicznych niż w kwaśnych i stan pasywny powstaje prędzej w roztworach alkalicznych. Tlenki molibdenu i wolframu łatwiej rozpuszczają się w alkaliach i dlatego metale te łatwiej się pasywują w elektrolitach kwaśnych.

Chociaż można przyjąć obecność warstewki tlenku na powierzchni metalu spasywowanego, jednak nie ulega wątpliwości, że przyczyny, dlaczego metal przestaje się rozpuszczać i jak tworzą się warstewki tlenku, wymagają jeszcze wyjaśnienia [13]. Podany niżej mechanizm daje zadowalające wytłumaczenie pewnych zjawisk pasywacji anodowej. Podczas rozpuszczania metalu odpowiednie kationy gromadzą się w pobliżu anody; roztwór staje się wtedy bardziej alkaliczny wskutek ruchu jonów wodorowych w kierunku katody. Jeżeli gęstość prądu i czas elektrolizy są dostatecznie duże, to roztwór staje się nasycony, wskutek czego na powierzchni anody w zależności od kwasowości powstaje zwykła lub zasadowa sól metalu. Stosując wywody matematyczne M ü l l e r wyjaśnił, że porowaty osad soli narasta początkowo równolegle do powierzchni, a gdy błonka jest już całkowita, zaczyna wzrastać jej grubość,

aż błonka staje się widoczna [11]*. Gdy anoda pokryje się w ten sposób błonką, to rzeczywista gęstość prądu na nie pokrytych nią obszarach powierzchni silnie wzrasta, a zatem potencjał rośnie również; wzrost ten odpowiada części *BC* krzywej potencjału anodowego na rysunku 119.

Wskutek wzrostu potencjału staje się możliwe wyładowywanie jonów wodorotlenowych; pojawiające się przy tym rodniki OH i ewentualnie tlen atomowy, reagując z metalem, tworzą tlenki, osadzające się w postaci cienkiej, dobrze przylegającej i niewidocznej błonki pod grubym, widzialnym i szczelnie przylegającym osadem soli. Warstewka tlenku szybko rozprzestrzenia się na powierzchni anody i gdy cała powierzchnia pokryje się nią, rozpoczyna się wydzielanie tlenu.

Wydzielanie gazu prowadzi — co obserwuje się rzeczywiście — do oddzielenia się warstewki widzialnej od powierzchni elektrody, przy czym powierzchnia ta pozostaje pozornie czysta. Gruba, niezbyt dobrze przylegająca warstwa zmniejsza rzeczywistą powierzchnię elektrody, nie jest ona jednak konieczna do utrzymania stanu pasywnego. Pozostająca cienka niewidzialna błonka dokładnie przylega do anody i z trudem podlega działaniu kwasów. Ponieważ metal znajdujący się pod tą błonką nie może się już rozpuszczać, więc zachowuje się pod wszystkimi względami jak metal szlachetny, chemicznie obojętny. Jednakże obróbka katodowa prowadzi do zniszczenia błonki tlenkowej, powierzchnia metalu zostaje ponownie obnażona i metal przechodzi w stan aktywny. Podwyższenie temperatury zwiększa rozpuszczalność soli metalu i w ten sposób utrudnia powstanie warstewki widzialnej; powstanie pasywności jest w ten sposób hamowane.

Należy podkreślić, że co prawda pierwsi badacze uważali powstanie stosunkowo grubej warstewki za konieczne do osiągnięcia pasywacji, lecz dalszy rozwój teorii wykazał, że pogląd ten jest niesłuszny; wzrost grubości warstewki jest właśnie skutkiem tego, że jony metalu mogą przechodzić przez nią, a zatem warstewka taka nie chroni metalu przed rozpuszczaniem. Dlatego aby metal w rzeczywistości został spasywowany,

---

* Ta hipoteza Müllera nie jest zgodna z doświadczeniem. Przez pomiar pojemności warstwy podwójnej na ołowiu w roztworze kwasu siarkowego wykazano, że w miarę upływu czasu powierzchnia swobodna metalu maleje prawie równomiernie, a szybkość pokrywania powierzchni nie maleje, jak to powinno by zachodzić według Müllera. Wzrost gęstości prądu na pozostałej wolnej powierzchni metalu prowadzi do wzrostu potencjału, co pozwala na powstawanie jonów o wyższej wartościowości lub na utlenianie metalu bez przejścia jonu do roztworu bezpośrednio w postaci wyższego tlenku (np. PbO_2 w przypadku ołowiu); jednak wzrost potencjału nie jest związany z oporem omowym w porach, jak sądził Müller, lecz ze zmniejszeniem prędkości procesu elektrodowego, tj. z właściwą polaryzacją metalu (przyp. red. wydania rosyjskiego).

konieczna jest obecność warstewki zwartej i dobrze przylegającej. Warstewka taka nie pozwala na przenikanie jonów i grubość jej nie może dlatego rosnąć*. Dlatego błonka, wywołująca pasywność, musi być niewidzialna**. Możliwe jest, że jony chloru mogą przenikać przez niektóre błonki, np. przez błonki tlenku żelaza, wywołując ich porowatość. Dlatego obecność jonów chlorowych w roztworze utrudnia przejście w stan pasywny***. Nawet gdy w przypadku obecności jonów chlorowych w roztworze anoda ulega ostatecznie pasywacji, pasywność ta nie jest zupełna, ponieważ metal rozpuszcza się jeszcze nadal w pewnym stopniu. To właśnie jest przyczyną faktu, że pasywna anoda żelazna w roztworze alkalicznym zawierającym jony chlorowe pokrywa się ostatecznie warstewką tlenku żelaza.

Warunki pasywacji anody złotej w roztworze kwasu solnego różnią się nieco od opisanych; doświadczenie wykazuje, że złoto przechodzi do roztworu w postaci trójwartościowego złota jako jony $AuCl_4^-$. Istnieje, jak wiadomo, graniczna gęstość prądu anodowego, o której decyduje maksymalna szybkość dyfuzji jonów chlorowych do anody (por. str. 540); jeżeli szybkość procesu jest większa niż szybkość dyfuzji, to potencjał rośnie do wartości, przy której może zachodzić inny proces. Złoto pokrywa się wtedy warstewką tlenku, powstającą albo podczas reakcji jonów Au^{+++} z wodą, albo przez bezpośrednie działanie tlenu lub rodników wodorotlenowych i przestaje się rozpuszczać [14].

Wspomniano już, że anoda chromowa w stanie pasywnym rozpuszcza

---

* Warstewka tlenku metalu może rzeczywiście wzrastać jedynie kosztem utlenienia metalu, a w obecności szczelnej i bardzo cienkiej błonki utlenienie może zachodzić jedynie pod warunkiem przenikania przez nią tlenu do metalu lub odwrotnie — przenikania atomów lub jonów przez błonkę do roztworu (przyp. red. wydania rosyjskiego).

** B. W. Erszler [ЖФХ 18, 131 (1944)] wykazał, że do pasywacji platyny niekonieczne jest powstawanie szczelnej warstwy tlenu na jej powierzchni. Już przy pokryciu jednoatomową warstwą tlenu niewielkiej części powierzchni, wynoszącej zaledwie kilka jej procent, proces anodowego rozpuszczania platyny w kwasie solnym jest wielokrotnie wolniejszy. W przypadku czystego żelaza w roztworze alkalicznym wykazano, że proces anodowy przejścia żelaza w wodorotlenek żelazawy ustaje przy pojawieniu się na powierzchni elektrody tlenu w znacznie mniejszej ilości, niż ilość odpowiadająca utworzeniu szczelnej jednoatomowej warstwy tlenu [Б. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис, *ДАН СССР* 58, 1685 (1947)]. W szeregu prac wykazano związek badanych procesów pasywacji ze zjawiskiem adsorpcji (przyp. red. wydania rosyjskiego).

*** Ta interpretacja aktywującego działania jonów jest przypuszczalnie przestarzała. Na przykład o aktywującym działaniu jonów chloru na żelazo decyduje zjawisko adsorpcji (przyp. red. wydania rosyjskiego).

się dając jony CrO_4^{--}. W tym przypadku można przyjąć, że niewidoczna błonka tlenku jest wystarczająco porowata i pozwala na przenikanie jonów i że sama błonka utlenia się do CrO_3, który rozpuszcza się tworząc chromiany, i natychmiast powstaje ponownie wskutek utleniania anody.

Pasywność chemiczna da się wytłumaczyć w świetle podanych poglądów o pasywności anody. Jeżeli żelazo zanurzyć w kwasie azotowym, to początkowo reaguje ono intensywnie z kwasem, wskutek czego lokalnie powstają wysokie stężenia jonów żelazowych, a wyczerpują się jony wodorowe; tworzy się przy tym cienka, dobrze przylegająca błonka tlenku żelazowego, która chroni metal od dalszego działania kwasu. Częściową lub całkowitą pasywność pewnych metali powstającą przy zetknięciu się ich z powietrzem przypisuje się powstawaniu podobnej szczelnej błonki. Należy zauważyć, że chemicznie pasywuje się nie tylko chrom, metale grupy żelaza i podobne do nich inne metale; pasywność jest przypuszczalnie własnością, którą wykazuje w odpowiednich warunkach większość metali. Na przykład miedź pasywuje się w stężonym kwasie azotowym w temperaturze $-11^\circ C$, a nawet cynk i magnez w podobnych warunkach wykazują oznaki pasywacji; niska temperatura jest przypuszczalnie konieczna dla ochrony przed rozpuszczaniem błonki, powodującej pasywność [15].

Pasywność mechaniczna. W pewnych przypadkach widzialna błonka hamuje rozpuszczanie anody, jak np. warstewka dwutlenku ołowiu na anodzie ołowianej w rozcieńczonym kwasie siarkowym; zjawisko to nazywa się czasami *pasywnością mechaniczną*; zjawisko to nie różni się prawdopodobnie zasadniczo od omówionych już rodzajów pasywności. Warstewka nie jest zazwyczaj całkowicie nieprzenikliwa, zmniejsza ona po prostu wielkość odsłoniętej powierzchni elektrody; w ten sposób rzeczywista gęstość prądu wzrasta aż do chwili rozpoczęcia nowego procesu anodowego. Na przykład anoda ołowiana w kwasie siarkowym początkowo rozpuszcza się, tworząc jony ołowiawe, które łączą się z jonami siarczanowymi i powodują powstanie porowatej warstwy nierozpuszczalnego siarczanu ołowiawego. Rzeczywista gęstość prądu stopniowo rośnie i potencjał wzrasta, aż do rozpoczęcia nowego procesu, a mianowicie powstawania jonów ołowiowych. W kwasie o dostatecznie dużym stężeniu jony ołowiowe przechodzą do roztworu, a w bardziej rozcieńczonym dwutlenek ołowiu wytrąca się bezpośrednio na elektrodzie i zakrywa jej pory; warstwa dwutlenku jest nieco porowata, dlatego grubość jej stopniowo rośnie i warstewka staje się widzialna. Taki tlenek nie chroni całkowicie metalu przed działaniem roztworu i częściowo utlenianie metalu następuje nadal; jednakże warstewka ta jest dobrym przewodnikiem i mimo jej gru-

bości, wyładowują się na jej powierzchni zewnętrznej jony wodorotlenowe i następuje wydzielanie tlenu.

Ciekawe zjawisko występuje, kiedy roztwór kwasu siarkowego lub siarczanów zawiera określoną ilość chloranów lub azotanów; siarczan ołowiawy nie tworzy wtedy na anodzie dobrze przylegającego osadu i metal rozpuszcza się w postaci jonów dwuwartościowych. Fakt ten wykorzystuje się w elektrolitycznym otrzymywaniu siarczanu ołowiawego i innych nierozpuszczalnych soli tego metalu.

Tak zwana pasywność mechaniczna występuje przypuszczalnie na żelazie, kobalcie, niklu, manganie, ołowiu i innych anodach w roztworach zasad oraz w przypadku talu, antymonu i bizmutu w wodnych roztworach kwasu siarkowego.

Korozja metali. Korozja z wydzielaniem wodoru [16]. W rozdziale VII wykazano, że dowolny metal, stojący wyżej w szeregu napięciowym, powinien wypierać z roztworu metal stojący poniżej niego w tym szeregu; mówiąc ściślej, dowolny metal, którego potencjał normalny (por. str. 512) jest bardziej ujemny od potencjału metalu drugiego w tym samym roztworze, powinien mieć zdolność wypierania metalu pierwszego z roztworu. Definicja ta stosuje się również do wodoru, a zatem dowolny metal, mający w danym roztworze potencjał bardziej ujemny niż potencjał elektrody wodorowej, powinien rugować wodór z tego roztworu. Na przykład należałoby oczekiwać, że ołów ($E_{Pb} \approx -0{,}12$) będzie rozpuszczał się w kwasie solnym z wydzieleniem wodoru ($E_{H_2} \approx \approx \pm 0{,}0$), a cynk ($E_{Zn} \approx -0{,}75$) będzie wypierał wodór z roztworu obojętnego, np. z roztworu siarczanu sodowego ($E_{H_2} \approx -0{,}4$)*.

W praktyce żadna z tych reakcji nie zachodzi z widoczną szybkością wskutek tego, że wydzielaniu wodoru towarzyszy nadnapięcie, tak jak i w przypadku wydzielania wodoru podczas elektrolizy. Warunki wydzielania wodoru podczas rozpuszczania metalu nie różnią się w tym przypadku od warunków procesu katodowego wydzielania wodoru i ten sam powolny proces stanowi etap przejściowy w obu przypadkach. Nadnapięcie wodoru ω na ołowiu i cynku przy niedużych gęstościach prądu wynosi odpowiednio 0,6 i 0,7 V, z czego wynika, zgodnie z rozważaniami na str. 572, że wydzielanie wodoru nastąpi dopiero, gdy potencjały będą równe $E_{H_2} - \omega$, tj. $-0{,}6$ V, dla ołowiu w kwasie solnym i $-1{,}1$ V dla cynku w roztworze obojętnym. Ponieważ podane potencjały są znacznie bardziej ujemne od potencjałów normalnych tych metali, wynoszących $-0{,}12$ i $-0{,}75$ V, więc wodór nie będzie się wydzielał. Podczas wzrostu

* W rozumowaniu tym zakłada się, że w roztworach powstaje stężenie jonów odpowiednio ołowiu i cynku, wystarczające dla przyjęcia potencjałów metali za równe w przybliżeniu potencjałom normalnym (przyp. red. wydania rosyjskiego).

stężenia jonów wodorowych potencjał wydzielenia wodoru staje się bardziej dodatni i dlatego dążenie metalu do przejścia do roztworu powinno wzrosnąć. Na przykład odwracalny potencjał elektrody wodorowej w 2n roztworze kwasu solnego wynosi w przybliżeniu ±0,0 V. Wobec tego potencjał widocznego wydzielania wodoru na katodzie cynkowej będzie wynosił około −0,7 V. Wartość ta jest tak bliska wartości potencjału rozpuszczania cynku, że należałoby oczekiwać powolnego rozpuszczania cynku w roztworach silnie kwaśnych. Czysty cynk rozpuszcza się rzeczywiście powoli w takich warunkach*, a cynk zanieczyszczony znacznie łatwiej ulega reakcji chemicznej, częściowo ze względu na niższe nadnapięcie i częściowo z innych powodów, które zostaną pokrótce omówione dalej.

Jeżeli czysty cynk zetknięty z kawałkiem miedzi zostanie zanurzony w rozcieńczonym kwasie, tak aby powstało zwarte ogniwo galwaniczne, to szybkość rozpuszczania cynku znacznie wzrośnie; badanie tego układu wykazuje jednak, że wodór wywiązuje się nie na cynku, lecz na miedzi, niemniej jednak rozpuszcza się cynk, a nie miedź. Metal mniej szlachetny, tj. cynk, tworzy anodę tego ogniwa; cynk przechodzi w postaci jonów do roztworu, natomiast jony wodorowe wyładowywują się przechodząc

* W pewnych pracach [В. Пальмаер, *Труды Менделеевского съезда* **2** (1937)] wysuwano pogląd, że zupełnie czyste metale w zasadzie nie mogą się rozpuszczać w kwasach ze względu na brak ogniw lokalnych. Pogląd ten jest niezgodny ze współczesną teorią procesów elektrodowych. Oprócz tego możliwość i prawidłowy charakter rozpuszczania metali jednorodnych zostały stwierdzone w badaniach takich metali w stanie ciekłym [А. Н. Фрумкин, Труды второй конференции по коррозии металлов, *Изд. АН СССР*, т. 1, 1940; А. И. Шултин, *там же* **15**, 359, 370, 399 (1941); **18**, 61, 69 (1944); И. А. Багоцкая, *там же* **25**, 459 (1951); Я. В. Дурдин, *ЖОХ* **17**, 844, 862 (1947)]. W rzeczywistości na każdej jednorodnej powierzchni metalu przy potencjałach bardziej ujemnych niż odwracalny potencjał wodoru w tym samym roztworze, z roztworu wodnego powinien wydzielać się wodór z szybkością odpowiadającą danemu potencjałowi; zgodne to jest z prawami kinetyki elektrochemicznej. Przy odwracalnym potencjale metalu (np. cynku) zachodzi z określoną (właściwą dla danego metalu i dla danego stanu jego powierzchni) szybkością wymiana między jonami metalu i w danym przypadku roztworem soli cynku. Wskutek tego, że metal otrzymuje dodatkowe naboje elektryczne podczas wydzielania wodoru na jego powierzchni, ulega w pewnym stopniu naruszeniu bilans jonizacji i wyładowywania jonów cynku i to w stronę przyśpieszenia jonizacji cynku i zahamowania wyładowywania jonów cynku. Ustalający się przy tym potencjał jednorodnej elektrody metalowej powinien być nieco przesunięty w stronę dodatnią od wartości równowagi. Potencjał taki nosi nazwę stacjonarnego. Zależnie od tego, jak zmienia się nadnapięcie wodoru i metalu ze zmianą gęstości prądu, wielkość tego przesunięcia może się praktycznie zmieniać od wartości potencjału odwracalnego do wielkości, zbliżającej się do wartości potencjału odwracalnej elektrody wodorowej w tym roztworze [Я. М. Колотыркин, А. Н. Фрумкин, *ЖФХ* **15**, 346 (1946)] (przyp. red. wydania rosyjskiego).

w wodór gazowy na metalu szlachetniejszym, tj. na miedzi, która jest w tym układzie katodą. Ponieważ nadnapięcie wodoru na miedzi wynosi tylko około 0,2 V, podczas gdy na cynku dochodzi do 0,7 V, wydzielenie wodoru zachodzi łatwo i cynk rozpuszcza się szybko.

Teoretycznie szybkość rozpuszczania cynku jest zgodna z prawami Faradaya, a zatem jest tym większa, im większe jest natężenie prądu, płynącego przez ogniwo zwarte. Powiększenie natężenia prądu można osiągnąć przez podwyższenie przewodnictwa roztworu i przez powiększenie różnicy potencjałów między dwiema elektrodami, tj. SEM ogniwa. SEM ogniwa zwartego jest równa różnicy potencjału wyładowywania jonów wodorowych na miedzi, z uwzględnieniem nadnapięcia tego procesu, i potencjału rozpuszczania cynku; w roztworze obojętnym potencjał odwracalny wyładowywania jonów wodorowych wynosi $-0,41$, podczas gdy w roztworze kwaśnym wynosi on w przybliżeniu $\pm 0,0$ V, a zatem rzeczywiste potencjały podczas wydzielania wodoru na miedzi z widoczną szybkością wynoszą odpowiednio w przybliżeniu $-0,61$ i $-0,20$ V. Wobec tego SEM ogniwa zwartego cynk-miedź będzie równa 0,15 V w roztworze obojętnym i 0,55 w kwaśnym*. Rzecz jasna, że w roztworze kwaśnym cynk będzie się rozpuszczał znacznie szybciej niż w roztworze obojętnym przy założeniu, że przewodnictwa obu roztworów są jednakowe. Jeżeli jako katody użyć metalu o niższym nadnapięciu niż miedź, dla której wynosi ono 0,2 V, to SEM wzrośnie i rozpuszczenie cynku zajdzie jeszcze łatwiej. Dlatego jeżeli jakiś metal styka się z metalem szlachetniejszym, to metal mniej szlachetny będzie się rozpuszczał tym łatwiej, im niższe jest nadnapięcie wodoru na metalu szlachetnym i im wyższe jest stężenie jonów wodorowych w roztworze**.

---

* W obliczeniu tym założono, że można pominąć polaryzację stężeniową na katodzie względem jonów wodoru i że wielkość nadnapięcia na elektrodach odpowiada dostrzegalnej szybkości wydzielania wodoru na miedzi. W rzeczywistości [Г. В. Акимов, Теория и мтоды исследования коррозии металлов, *Изд. АН СССР*, М.-Л. 1945] natężenie prądu, a zatem i nadnapięcie, zależy od oporu (wewnętrznego) ogniwa i od innych warunków (mieszanie, depolaryzacja itd.). W roztworze dobrze przewodzącym SEM ogniwa zwartego wynosi mały ułamek wolta. Przy dużym oporze roztworu i znacznych odległościach elektrod SEM może osiągnąć wskazaną przez autora wartość (przyp. red. wydania rosyjskiego).

** Opracowano teorię układów wieloelektrodowych, zbliżającą teorię korozji do rozwiązania skomplikowanych problemów praktycznych. Teoria ta pozwala na obliczenie natężenia prądu w określonych warunkach, zatem i szybkości korozji każdego ogniwa tworzącego złożony układ korodujący. Bierze się tu pod uwagę opór wszystkich składowych ogniwa i polaryzację każdej elektrody układu [Г. В. Акимов, Труды конгресса по испытанию материалов, Zürich 1933; *Труды ЦАГИ* 70 (1931); Korr. u. Met. 8, 197 (1932); Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд. АН СССР, М.-Л. 1945, стр. 203; *Успехи химии* 12, 374 (1943);

Szybkość rozpuszczania metalu mniej szlachetnego wzrośnie również w miarę podwyższania przewodnictwa roztworu, np. wskutek dodania soli obojętnej. Jeżeli nadnapięcie na szlachetniejszym metalu ma wartość dużą, jak np. w przypadku rtęci, wtedy chemiczne działanie kwasu na metal mniej szlachetny będzie utrudnione. Zachodzi to np. w przypadku amalgamatu cynku, ponieważ nadnapięcie na rtęci, będącej katodą ogniwa, jest wystarczająco duże, aby SEM spadła praktycznie do zera*. Opisany wyżej sposób działania chemicznego elektrolitów na metal nosi nazwę *korozji z wydzielaniem wodoru***, ponieważ wodór gazowy rzeczywiście wydziela się na szlachetniejszych częściach układu. Ten typ korozji zachodzi przy zetknięciu dwu metali, przy czym metal szlachetniejszy powinien mieć niższe nadnapięcie. Oba metale nie muszą być w postaci fazy stałej. Na przykład dodatek małej ilości siarczanu miedziowego do kwaśnego roztworu znacznie przyśpiesza rozpuszczanie cynku. Miedź wyparta przez cynk z roztworu osiada na różnych miejscach jego

---

Г. В. Акимов, Н. Д. Томашов, *ЖФХ* **8**, 623 (1936); Н. Д. Томашов, *ЖФХ* **10**, 43 (1937); **12**, 414 (1938); *ДАН СССР* **30**, 615 (1941); Г. В. Акимов, Г. Б. Кларк, *ДАН* **58**, 819, 1669, 1973 (1947); **59**, 75, 399 (1948)]. Teoria ogniw lokalnych jest szczególnie cenna przy badaniu nierównomiernej korozji, np. międzykrystalicznej i punktowej. Korozja tego typu jest niebezpieczniejsza niż korozja zwykła, ponieważ przy jednakowej ilości utlenianego metalu prowadzi do dużego obniżenia wytrzymałości metalu korodowanego. Pracę mikroogniw można badać nie tylko na podstawie jej wyników (nadżarta powierzchnia metalu), lecz również za pomocą mikrometod elektrochemicznych. [А. И. Голубев, Г. В. Акимов, artykuł w zbiorze: Исследования в области электрохимического и коррозинного поведения металлов и сплавов, Оборонгиз, М. 1950, стр. 275. O rozwoju poglądów ilościowych w teorii korozji patrz także: В. Г. Левич, А. Н. Фрумкин, *ЖФХ* **15**, 784 (1931); А. М. Фрумкин, *ЖФХ* **23**, 1477 (1949)].

Niejednorodna wskutek obecności wtrąceń powierzchnia metalu (mogą to być również pewne elementy struktury) może być ekwipotencjalna, gdy przewodnictwo roztworu jest dostatecznie duże, ponieważ ogniwo zwarte z małym oporem elektrolitu ulega silnej polaryzacji dzięki dużej gęstości płynącego w nim prądu. Ponieważ jednak rozkład gęstości prądu na takiej powierzchni będzie nierównomierny odpowiednio do jednorodności powierzchni, więc może nastąpić nierównomierna korozja metalu [Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, *Изд. АН СССР*, М.-Л. 1947, стр. 15] (przyp. red. wydania rosyjskiego).

* Przyczyna hamowania rozpuszczania cynku podczas amalgamowania polega na tym, że powierzchnia amalgamatu cynku i znajdujących się w nim metali w formie dodatków o niższym nadnapięciu wodoru na granicy z roztworem, zachowuje się jak powierzchnia rtęci. Dlatego na elektrodzie amalgamowanej wydziela się zwykle wodór jak na rtęci. Zwyczajny styk elektryczny takiego zanieczyszczonego cynku z rtęcią nie hamowałby wydzielania wodoru na cynku (przyp. red. wydania rosyjskiego).

** Ten typ korozji jest czasem również nazywany korozją z depolaryzacją wodorową (przyp. red. wydania rosyjskiego).

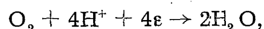
powierzchni, przy czym powstaje wiele zwartych ogniw lokalnych. W praktyce zachodzi często inny przypadek, polegający na tym, że metal mniej szlachetny zawiera jako osobną fazę cząstki szlachetniejszego materiału przewodzącego; niekoniecznie musi być on metalem, może to być np. siarczek lub tlenek o niskim nadnapięciu wodoru.

Korozja w obecności depolaryzatora. Poprzednio nie wzięto pod uwagę możliwej obecności substancji, mogącej reagować na elektrodzie z jonem wodorowym i pozwalającej na przebieg procesu katodowego przy niższym potencjale; substancje takie noszą nazwę *depolaryzatorów*. Jako przykład może tu służyć tlen z powietrza lub inne utleniacze. Jeżeli nie zachowuje się specjalnej ostrożności w celu zabezpieczenia przed dostępem powietrza, to depolaryzator jest zawsze obecny i jeżeli może on swobodnie przenikać do układu, to warunki korozji metalu ulegają zmianie. Ponieważ w takim przypadku na obszarach katodowych wodór się nie wydziela, więc nadnapięcie wodoru na składniku szlachetnym układu nie odgrywa żadnej roli*.

Gdy dwa metale stykają się ze sobą, to w przypadku swobodnego dostępu powietrza działaniu chemicznemu ulega zawsze metal bardziej ujemny. Dlatego niecałkowicie pocynowane żelazo w obecności wilgoci łatwo koroduje na powietrzu. Wiadomo, że żelazo cynowane szybciej koroduje w przypadku uszkodzenia pokrycia galwanicznego niż żelazo nie cyno-

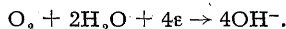
---

* W przypadku tym odgrywa rolę wielkość nadnapięcia jonizacji tlenu (lub nadnapięcia depolaryzacji tlenowej), tj. katodowej reakcji tlenu z jonami wodorowymi. W środowisku kwaśnym reakcji proces przebiega następująco:



$$O_2 + 4H^+ + 4\varepsilon \rightarrow 2H_2O,$$

a w alkalicznym



$$O_2 + 2H_2O + 4\varepsilon \rightarrow 4OH^-.$$

Nadnapięcie tych procesów jest w wielu przypadkach jeszcze wyższe niż nadnapięcie wodoru. Ponieważ jednak odwracalny potencjał tlenu jest znacznie bardziej dodatni (o 1,23 V) od potencjału wodoru, to przy równej szybkości procesów potencjał jonizacji tlenu jest zawsze bardziej dodatni niż potencjał wydzielenia wodoru, a przy porównaniu procesów w przypadku jednakowych potencjałów szybkość jonizacji tlenu jest zawsze odpowiednio większa od szybkości wydzielania wodoru. Dokładniej o teorii korozji z depolaryzacją tlenową patrz: Г. В. Акимов, Коррозия металлов в нейтральных электролитах с кислородной деполяризацией; ОНТИ, М. 1938; Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, *Изд. АН СССР*, М.-Л. 1947; А. И. Красильщиков, *ЖФХ* **23**, 332 (1949).

Dawniej sądzono błędnie, że przejściowy etap procesu jonizacji tlenu polega na wydzielaniu (w jakiejś postaci) na elektrodzie wodoru, który następnie reaguje z tlenem. W rzeczywistości nie zauważono podobnego zjawiska (przyp. red. wydania rosyjskiego).

wane. Korozję tę ułatwia działanie zwartych ogniw lokalnych z depolaryzatorem — tlenem z powietrza. W roztworach kwasów cytrynowego i szczawiowego cyna ulega korozji szybciej niż żelazo; przyczyna tego leży w tym, że cyna tworzy w tych elektrolitach aniony zespolone, wskutek czego potencjał tej elektrody jest bardziej ujemny niż potencjał elektrody żelaznej w tych roztworach. W warunkach tych cyna jest anodą ogniwa, będącego przyczyną korozji, a żelazo — jego katodą [17]. W obecności depolaryzatora, jak również i bez niego, wzrost przewodnictwa cieczy przyśpiesza korozję metalu bardziej alkalicznego. Zwiększenie kwasowości działa również w tym kierunku. Obszary katodowe zachowują się jak pewnego rodzaju elektrody tlenowe i dlatego potencjał ich, podobnie jak potencjał elektrody wodorowej, w miarę wzrostu kwasowości zmienia się powodując wzrost siły elektromotorycznej.

Chociaż znaczna różnica potencjałów między przestrzeniami anodową i katodową sprzyja korozji, wystarczy jednak bardzo mała różnica dla wzmocnienia korozji w obecności depolaryzatora. W jednolitym z wyglądu kawałku metalu każda jego część, gdzie występują naprężenia, jest mniej szlachetna niż część wolna od naprężeń; kryształy drobne są również mniej szlachetne od kryształów rozwiniętych; niewielkie inkluzje metali szlachetnych znajdują się często w stosunkowo czystych metalach. Te „niejednorodności" sprzyjają powstaniu ogniw lokalnych; zwłaszcza w obecności depolaryzatora następuje korozja obszarów mniej szlachetnych (anodowych).

Obecność przestrzeni anodowych i katodowych w jednolitym z wyglądu kawałku żelaza można wykazać za pomocą tzw. wskaźnika (indykatora) ferroksylowego [18]. Składa się on z mieszaniny 100 ml 0,1n roztworu chlorku sodowego, 3 ml 1%-owego roztworu żelazicyjanku potasowego $K_3Fe(CN)_6$ i 0,5 ml 1%-owego alkoholowego roztworu fenoloftaleiny, do którego dodano agaru w ilości wystarczającej do ścięcia się w temperaturze pokojowej. Ciepły roztwór wskaźnika wylewa się na powierzchnię żelaza i po zastygnięciu zostawia na parę godzin, po czym można zauważyć, że w pewnych miejscach wskaźnik jest zabarwiony na niebiesko, a w innych — na różowo. W anodowych, tj. bardziej elektroujemnych miejscach żelaza, metal przechodzi do roztworu, tworząc jony żelazawe; jony te reagują z żelazicyjankiem i powstaje niebieskie zabarwienie. W miejscach katodowych przy elektrochemicznej redukcji żelaza z żelazicyjanku do żelazocyjanku $K_4Fe(CN)_6$ ubywają jony wodorowe i roztwór się alkalizuje, wskutek czego fenoloftaleina barwi się na różowo. Działanie chlorku sodowego w opisanym indykatorze polega na tym, że powiększa on przewodnictwo roztworu i nie dopuszcza do pasywacji żelaza. Podobny indykator, zawierający barwnik alizaryno-

wy, opracowano do oznaczeń obszarów anodowych i katodowych na glinie; stosując ten indykator otrzymujemy zabarwienie czerwone na obszarach anodowych, a fioletowe — na katodowych [19].

Dotychczas przyjmowaliśmy, że korozji ulegają metale nieszlachetne, lecz termin „nieszlachetny" był używany jedynie w znaczeniu względnym; każdy metal może ulegać działaniu chemicznemu w obecności depolaryzatorów, o ile metal szlachetniejszy może z nim utworzyć ogniwo. Można w ten sposób wywołać rozpuszczanie metali, w normalnych warunkach stosunkowo odpornych chemicznie; np. miedź nie rozpuszcza się w ogóle w rozcieńczonym kwasie siarkowym, lecz ulegnie ona rozpuszczeniu podczas przedmuchiwania powietrza przez roztwór lub po dodaniu do niego H_2O_2. Obecność drugiego szlachetniejszego metalu nie jest konieczna do rozpuszczenia miedzi, ponieważ nieregularności w budowie samego metalu wystarczą już do utworzenia ogniw. Obecność depolaryzatora katodowego pozwala na utrzymanie w tych obszarach wyższego potencjału niż w obszarach ulegających rozpuszczaniu. Intensywne działanie kwasu azotowego na miedź należy przypisać działaniu depolaryzującemu wodoru; jak należało oczekiwać, powstają równocześnie produkty redukcji kwasu azotowego.

K o r o z j a w s k u t e k n i e r ó w n o m i e r n e g o r o z d z i a ł u t l e n u. Ciekawy typ korozji występuje, gdy depolaryzator — zwykle tlen — rozdziela się nierównomiernie na powierzchni metali; zjawisko to nosi nazwę korozji wskutek nierównomiernego rozdziału tlenu [20], czyli nierównomiernej aeracji. Jeżeli tlen ma dostęp do niektórych obszarów powierzchni metalu, to na tych obszarach depolaryzacja wodoru będzie zachodziła łatwiej niż gdzie indziej. Dlatego potencjał na tych obszarach ma tendencję do przybrania wartości bardziej dodatnich, co spowoduje intensywniejsze rozpuszczanie się miejsc w obszarach o słabszym dopływie powietrza. Jony wodorowe mogą się wyładowywać na obszarach nasyconych tlenem, które w stosunku do pozostałej powierzchni będą stanowiły katody. Fakt, że intensywniej rozpuszczają się części metalu, do których tlen nie ma dostępu, może się wydawać na pierwszy rzut oka nienormalny; dzieje się to dzięki depolaryzacji zachodzącej tylko na tych obszarach, do których dopływa tlen, a zatem jony wodoru ulegną tam wyładowaniu zastępując atomy usunięte przez depolaryzator*. Powstanie obszarów o polaryzacji anodowej i katodowej wskutek nierównomiernej aeracji można wykazać eksperymentalnie; w dużym naczyniu umieszcza się porowaty tygiel i wypełnia naczynie i tygiel roztworem chlorku potasowego, a następnie zanurza się dwa jednakowe kawałki że-

* Prowadzi to do spadku kwasowości, a nawet do alkalizowania roztworu w pobliżu tych obszarów, co sprzyja ich pasywacji (przyp. red. wydania rosyjskiego).

laza lub cynku (wzięte z jednej próbki) w obu roztworach. Oba metale, tj. elektrody, łączy się z galwanometrem. Prąd początkowo nie płynie przez układ. Jeżeli jednak jeden z roztworów nasycić tlenem, to powstaje SEM i można zauważyć przepływ prądu; kierunek prądu wykazuje, że elektroda znajdującą się w roztworze wysycanym tlenem jest katodą, a druga elektroda, do której tlen prawie zupełnie nie przenika, jest anodą i ulega rozpuszczaniu.

Teoria korozji wskutek nierównomiernej aeracji wyjaśnia fakt intensywniejszego rdzewienia żelaza na obszarach pokrytych wilgotną rdzą; dostęp tlenu do tych miejsc jest znacznie utrudniony, co powoduje zwiększenie ich potencjału anodowego względem obszarów pozostałych; ulegają one rozpuszczaniu podczas dopływu tlenu do układu. Ten typ depolaryzacji zachodzi również w przypadku metali stykających się na pewnych obszarach swej powierzchni z niemetalami lub pokrytych częściowo warstwą ochronną. Korozja na dnie wgłębień powierzchni metalu da się również wyjaśnić nierównomierną aeracją. Powstanie warstewki tlenkowej z towarzyszącą jej pasywnością prowadzi do tego, że obszary, do których tlen ma dostęp, stają się katodami, co sprzyja trawieniu innych obszarów powierzchni.

Dotychczas rozpatrywano niezależnie od siebie różne postacie korozji; w praktyce jednak sytuacja się komplikuje, ponieważ jednocześnie mogą istnieć dwa lub trzy opisane wyżej rodzaje korozji, np. korozja z utworzeniem dobrze przylegającej warstewki tlenkowej i korozja związana z obecnością luźnych osadów (jak rdza), które tworzą się wskutek działania alkaliów, powstających na przestrzeniach katodowych, z kationami, powstającymi na obszarach anodowych.

Oprócz działania chemicznego i elektrochemicznego pewną rolę odgrywają również czynniki fizyczne, jak siły powierzchniowe; błonka, która powinna stanowić warstwę ochronną, może pod wpływem tych sił być usunięta z powierzchni i nie osłaniać powierzchni metalu. Wskutek właśnie tych czynników komplikujących bardzo trudno jest niekiedy wyjaśnić zjawiska korozyjne, lecz można przyjąć, że zasady rozpatrzone w tym rozdziale i rozdziałach poprzednich stanowią podstawy teorii korozji elektrochemicznej.

Tak zwana „korozja atmosferyczna“ występująca przy zetknięciu metalu z powietrzem, zawierającym zwykle takie gazy, jak siarkowodór, dwutlenek siarki i dwutlenek węgla oraz parę wodną, przedstawia problem skomplikowany; zjawiska korozji atmosferycznej rozpatrywano często jako czysto chemiczne; być może, niektóre z nich związane są z procesami elektrochemicznymi [21].

Zadania

1. Roztwór zawierający w przybliżeniu po 0,1 mola siarczanów kadmowego i cynkowego poddano elektrolizie. Jaką część kadmu można osadzić na katodzie przed rozpoczęciem wydzielania cynku? W rozwiązywaniu zadania można pominąć polaryzację towarzyszącą wydzielaniu metali, jak również i możliwość tworzenia stopów.

2. Potencjały odwracalne metali M_1 i M_2 w danym roztworze, zawierającym proste jony tych metali, różnią się od siebie o 0,3 V. Biorąc pod uwagę, że jako pierwszy osadza się metal M_1, oznaczyć część jego zawartości pozostałą w roztworze, gdy w zwykłej temperaturze rozpocznie się osadzanie metalu M_2: 1) jeżeli M_1 jest metalem jednowartościowym i 2) jeżeli jest on dwuwartościowy.

3. Roztwór 0,1m siarczanu miedziowego w 1,0n roztworze kwasu siarkowego poddano elektrolizie; jaki będzie potencjał katody w chwili, gdy stężenie jonów miedziowych spadnie do 10^{-7} gramojonu na litr. Do jakiej wartości można powiększać potencjał katody bez obawy wydzielania wodoru? Nadnapięcie wodoru na miedzi podano w tablicy 78.

4. W celu wykonania analizy poddano elektrolizie (w przybliżeniu) 0,1m roztwór soli srebra w 1,0m roztworze amoniaku; należałoby zmniejszyć stężenie srebra przynajmniej do 10^{-5} m. Obliczyć w przybliżeniu potęncjał katody, odpowiadający rozpoczęciu elektrolizy i jej zakończeniu. Odwrotność stałej dysocjacji jonu $Ag(NH_3)_2^+$ wynosi $7 \cdot 10^{-8}$, a amoniak można uważać za znajdujący się całkowicie w postaci NH_3.

5. Potencjał (utleniania) miedzi w 0,1m roztworze zespolonego cyjanku miedziawego, zawierającym nadmiar cyjanku potasowego, wynosi −1,0 V; wyjaśnić, dlaczego pod działaniem roztworu cyjanku potasowego o $pH = 11$ na miedź metaliczną wydziela się wodór gazowy?

6. Żelazo i cyna stykają się ze sobą w roztworze o $pH = 4$; korzystając z danych zawartych w tablicy 49 i 78 obliczyć w przybliżeniu SEM korozji w nieobecności tlenu. Zakłada się, że w danym roztworze powstają wyłącznie proste jony cyny i żelaza. Jaki wpływ wywarłoby przenikające powietrze, tj. tlen, pod ciśnieniem 0,2 Atm, na SEM i charakter korozji w układzie?

Literatura

1. Blum, *Trans. Electrochem. Soc.* **36**, 213 (1919); Blum, Rawdon, *Trans. Electrochem. Soc.* **44**, 397 (1923); Graham, *Trans. Electrochem. Soc.* **52**, 157 (1927); Hunt, *J. Phys. Chem.* **35**, 1006 (1931); Blum, Hogaboom, Electroplating and Electroforming, 1930, rozdział VII; Glasstone, The Electrochemistry of Solutions, 1937, rozdział XVIII.
2. Glazunov, *Z. physik. Chem.* **167**, 399 (1934).
3. Macnaughtan, Hothersall, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 1168 (1935).
4. Glasstone, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 1218 (1935); Glazunov, Schlötter, *J. Electrodepositors' Tech. Soc.* **13** (1937); Erdey-Grúz, *Z. physik. Chem.* **172A**, 163, 174, 176 (1935).
5. Glasstone, *J. Chem. Soc.* 690, 702 (1929); 1237 (1930).

6. Schoch, Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **29**, 314 (1907); Foerster, *Z. Electrochem.* **17**, 883 (1911); **22**, 85 (1916).
7. Glasstone i in., *Trans. Faraday Soc.* **23**, 213 (1927); **24**, 370 (1928); **26**, 565 (1929); **27**, 29 (1931); **28**, 733 (1932); **29**, 426 (1933).
8. Glasstone, Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 1939, 4 wyd., t. II, str. 695.
9. Hedges, *Ann. Rep. Chem. Soc.* **31**, 127 (1934); Evans, Metallic Corrosion, Passivity and Protection, 1937.
10. Müller, Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle, 1933; Müller, *Trans. Faraday Soc.* **27**, 736 (1931).
11. Müller, *Z. Elektrochem.* **30**, 241 (1924); Hedges, *J. Chem. Soc.* 2878 (1926).
12. Evans, *J. Chem. Soc.* 1020 (1927); Hedges, *J. Chem. Soc.* 969 (1927); Bancroft, Porter, *J. Phys. Chem.* **40**, 37 (1936).
13. Hedges, *J. Chem. Soc.* 969 (1928); Evans, *J. Chem. Soc.* 109 (1929); 478 (1930).
14. Shutt i in., *Trans. Faraday Soc.* **26**, 635 (1930); **28**, 740 (1932); **29**, 1209 (1933); **30**, 914 (1934); **31**, 636 (1935); Butler i in., *Trans. Faraday Soc.* **30**, 1173 (1934); **34**, 806 (1938).
15. Hedges, *J. Chem. Soc.* 969 (1928); 561 (1930).
16. Hedges, *Ann. Rep. Chem. Soc.* **31**, 135 (1934); Hedges, Protective Films on Metals, 1932; Evans, Metallic Corrosion, Passivity and Protection, 1937.
17. Hoar, *Trans. Faraday Soc.* **30**, 472 (1934).
18. Walker, Cederholm, Bent, *J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1256 (1907); Cushman, Gardner, Corrosion and Preservation of Iron and Steel, 1910; Evans, *Metal Ind. (London)* **29**, 481, 507 (1926).
19. Ккимов, Алешко, *Труды ВИАМ вып.* 18 (1934).
20. Aston, *Trans. Electrochem. Soc.* 29, 449 (1916); Evans, *J. Soc. Chem. Ind.* **43**, 129T, 315T (1924); **45**, 38T (1926); *Ind. Eng. Chem.* **17**, 363 (1925); Mears, Evans, *Trans. Faraday Soc.* **30**, 417 (1934).
21. Wagner, *Z. physik. Chem.* **21B**, 25 (1933); **32B**, 447 (1936).

ROZDZIAŁ XV

ELEKTROLITYCZNE UTLENIANIE I REDUKCJA

Elektrolityczna redukcja i utlenianie. Utlenianie i redukcja w najszerszym zrozumieniu tych pojęć oznaczają odpowiednio utratę lub przyłączenie pewnej liczby elektronów przez jon lub cząsteczkę. Jeżeli doprowadza się prąd ze źródła zewnętrznego do pary elektrod w elektrolizerze, to przez anodę może następować nieprzerwane odprowadzanie elektronów z roztworu, a przez katodę — odpowiednio ich dostarczanie. Z tego też względu, oczywiście, istnieje możliwość utleniania elektrolitycznego na anodzie i redukcji na katodzie. Do tego samego wniosku można dojść w mniej ogólny sposób, przyjmując, że tlen ma zdolność wydzielania się na anodzie, a wodór na katodzie, co może w pierwszym przypadku sprzyjać utlenieniu, a w drugim redukcji. Reakcje elektrolitycznego utleniania i redukcji można podzielić na reakcje odwracalne i nieodwracalne. Do pierwszych należą procesy w układach, które zwykle mają określone potencjały odwracalne, a do drugich — reakcje zachodzące w układach, które z pewnych przyczyn nie zachowują się jak odwracalne.

Odwracalne procesy utleniania i redukcji. Zasadnicze cechy odwracalnej redukcji na katodzie i utleniania na nieczynnej chemicznie anodzie podano w rozdziale XIII. Jeżeli katodzie nadano potencjał bardziej ujemny lub anodzie potencjał bardziej dodatni niż wartość odwracalnego potencjału układu, to zajdzie odpowiednio redukcja lub utlenienie. W miarę wzrostu gęstości prądu nastąpi pewna polaryzacja, wywołana zmianą stężeń substancji przy powierzchni elektrody i w końcu zostanie osiągnięta graniczna dla danego procesu wartość gęstości prądu. Dalszemu wzrostowi gęstości prądu będzie towarzyszyła druga reakcja, np. wydzielanie wodoru na katodzie albo wydzielania tlenu lub chloru na anodzie.

W niektórych przypadkach potencjał utleniająco-redukujący jest bliski wartości, przy której może zachodzić inny proces, np. wydzielenie wodoru. Wtedy będą zachodziły jednocześnie dwie reakcje. Tak np. redukcja układu składającego się z jonów tytanowych i tytanawych w roztworze kwasu solnego rozpoczyna się przy około 0,05 V, podczas gdy

w tym roztworze potencjał odwracalny wodoru wynosi około 0,0 V. Wynika stąd, że stosując katodę platynową pokrytą czernią platynową, na której nadnapięcie wodoru jest praktycznie równe zeru, można zapewnić jednoczesne wydzielanie wodoru i redukcję jonów czterowartościowego tytanu. Wydajność prądowa podczas redukcji będzie w tym przypadku mała. Stosując katodę o wysokim nadnapięciu wodoru można redukować tytan ze 100%-ową wydajnością prądową. Jako drugi przykład można podać redukcję katodową jonów cynowych w roztworze kwasu solnego do jonów cynawych; reakcji tej towarzyszy równoczesne wydzielanie wodoru i metalicznej cyny. Osadzanie cyny prowadzi do pocynowania katody, co pozwala na zmianę nadnapięcia tylko za pomocą zmiany temperatury*.

Niektóre układy, które mają cechy układów odwracalnych w stanie równowagi, podczas redukcji elektrolitycznej ulegają znacznej polaryzacji. Jako przykład może tu posłużyć przemiana wanadu z pięcio- w czterowartościowy i cztero- w trójwartościowy, redukcja molibdenu sześcio- do pięciowartościowego i pięcio- do trójwartościowego oraz redukcja wolframu sześcio- do pięciowartościowego. Istnieją jednak dowody, że we wszystkich tych przypadkach to niezwykłe zachowanie należy przypisać powstawaniu warstewek tlenków na katodzie. Dzięki częściowemu zablokowaniu powierzchni warstewki te zwiększają efektywną gęstość prądu, co prowadzi do wzrostu potencjału [1]. Znaczną polaryzację towarzyszącą powstawaniu warstewek tlenkowych spotyka się również przy redukcji jonów chromianowych do jonów chromowych. Nie stwierdzono jednak, w jakim stopniu układ ten jest odwracalny.

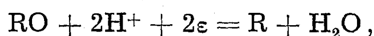
Odwracalny układ chinon-hydrochinon zachowuje się również w pewnym sensie niezwykle. Na elektrodzie z platyny pokrytej czernią w tym przypadku zarówno podczas utleniania, jak i redukcji występuje jedynie polaryzacja stężeniowa. W przypadku elektrod z innych metali stwierdza się znaczniejszą polaryzację, szczególnie przy podwyższeniu gęstości prądu. Gdy gęstość prądu jest dostatecznie wysoka, również i tu dyfuzja zaczyna decydować o szybkości procesu. Jednak mechanizm polaryzacji przy niskich gęstościach prądu nie jest dostatecznie wyjaśniony. Polaryzacja zależy przypuszczalnie od stężenia jonów wodorowych w elektrolicie, przy czym charakter tej zależności jest nieoczekiwanie skomplikowany [2].

Procesy nieodwracalne [3]. Reakcje typu nieodwracalnego, tj. reakcje w układach, w których nie dochodzi do ustalenia się odwracalnych

---

* Wniosek ten nie jest dokładny. Nadnapięcie można zmienić przez dodatek adsorbujących się substancji powierzchniowo-czynnych (przyp. red. wydania rosyjskiego).

potencjałów charakterystycznych dla stanu równowagi, spotyka się najczęściej w przypadku związków organicznych nie dysocjujących na jony. Katodowa redukcja nitrobenzenu do aniliny i anodowe utlenienie alkoholu etylowego do kwasu octowego stanowią przykłady procesów tego typu. Niektóre reakcje nieorganiczne są również nieodwracalne, np. elektrolityczna redukcja kwasu azotowego i azotanów do hydroksylaminy i amoniaku lub anodowe utlenienie jonów chromowych do jonów chromianowych. Mimo że problemy utlenienia i redukcji elektrolitycznej były przedmiotem licznych doświadczalnych prac badawczych, dokładny mechanizm zachodzących przy tym reakcji jest jednak jeszcze dotychczas sporny. Tak np. redukcję elektrolityczną związku RO do R można przedstawić za pomocą równania



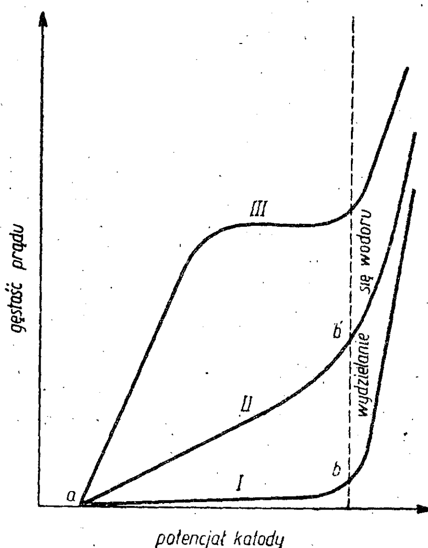
$$RO + 2H^+ + 2\varepsilon = R + H_2O,$$

lecz nie wiadomo dokładnie, jaki jest mechanizm tej reakcji: 1) czy protony łączą się początkowo z RO, a powstały jon ulega zobojętnieniu, 2) czy elektrony przechodzą z elektrody do RO i jon RO^{--} łączy się z protonami, 3) czy ulegają przemianie protony, oddając swój nabój, w wodór atomowy, który redukuje RO i 4) czy łączą się atomy wodoru, tworząc cząsteczki wodoru, które redukują RO, przy czym materiał katody działa jako katalizator [4].

Mimo niejasności tego zagadnienia można uważać za stwierdzony wpływ niektórych czynników na kierunek i szybkość nieodwracalnych reakcji elektrolitycznego utleniania i redukcji. Czynnikami tymi są: 1) potencjał elektrody, 2) własności i stan elektrody, 3) stężenie substancji ulegającej utlenianiu lub redukcji, tzw. depolaryzatora, 4) temperatura i 5) katalizatory. Oprócz tego, gdy roztwór depolaryzatora nie jest przewodnikiem, ważną rolę odgrywa natura elektrolitu warunkującego przewodnictwo roztworu. Wpływ wymienionych czynników zostanie rozpatrzony dalej szczegółowo, początkowo dla procesów redukcji, a następnie dla procesów utleniania elektrolitycznego.

Redukcja elektrolityczna. P o t e n c j a ł e l e k t r o d y. Gdy w roztworze nie ma depolaryzatora, można zmianę potencjału katody w zależności od gęstości prądu wyrazić krzywą, analogiczną do krzywej *I* na rysunku 120. Istnienie słabego prądu na odcinku *ab* krzywej (tzw. prąd szczątkowy) można objaśnić albo obecnością w roztworze małych ilości substancji dających się redukować, albo powolnym wydzielaniem się wodoru, który dyfunduje następnie w kierunku od katody nie tworząc pęcherzyków. Widoczne wydzielanie wodoru zaczyna się od punktu *b*, który oznacza potencjał odpowiadający początkowi wydzielania się pęcherzyków. Jeżeli jednak w roztworze obecny jest depolaryzator, to przeważać

będzie redukcja depolaryzatora, a nie wydzielanie wodoru. Jeżeli reakcja ta biegnie stosunkowo powoli, to potencjał katody będzie wzrastał od *a* do *b'*, co ilustruje krzywa *II*. Między *a* i *b'* wydajność prądowa redukcji wynosi około 100%, lecz przy potencjale *b'*, bliskim zresztą *b*, rozpoczyna się znaczne wydzielanie wodoru i wydajność prądowa spada. W przypadku szybkiego procesu redukcji potencjał katody rośnie powoli (krzywa *III*), aż do chwili osiągnięcia granicznej gęstości prądu, po czym rozpoczyna się szybki wzrost potencjału i wydzielanie wodoru.



120. Potencjał katody podczas redukcji elektrolitycznej.

Jeżeli proces redukcji jest typu przedstawianego na krzywej *II*, to odpowiednio dobierając gęstości prądu można utrzymać dostatecznie stały potencjał katody. Tak np. H a b e r (1898) stwierdził, że w przypadku katody platynowej w alkalicznym roztworze nitrobenzenu w alkoholu przy gęstości prądu 0,001 A/cm² utrzymuje się potencjał katodowy −0,6 V i w tych warunkach głównym produktem redukcji jest azoksybenzen. Przy zwiększeniu gęstości prądu do 0,0035 A/cm² potencjał katodowy rośnie do −1,0 V i rozpoczyna się tworzenie hydrazobenzenu. Hydrazobenzen jest wyżej zredukowanym związkiem niż azoksybenzen. Przykład ten ilustruje prawo ogólne: im wyższy potencjał katodowy, tym silniejsze są własności redukujące elektrody.

Ciekawe wyniki otrzymali L ö b i M o o r e (1904) podczas badania redukcji elektrolitycznej nitrobenzenu w ośrodku alkalicznym. Używali oni katod z różnych metali [5], jednak przez odpowiedni dobór gęstości prądu utrzymywali potencjał katody na tym samym poziomie, a mianowicie −1,5 V. Głównymi produktami były tu azoksybenzen i anilina; wydajność prądową tych procesów podano w tablicy 84.

Jak widać z tablicy — z wyjątkiem elektrody cynkowej — wydajność produktów przy stałym potencjale prawie nie zależy od natury katody. Należy zauważyć, że taka zgodność wyników dla różnych katod jest w pewnym stopniu nieoczekiwana, ponieważ materiał katody często działa katalizująco.

Materiał elektrody. Takie substancje, jak karbonylki i pochodne pirydyny, trudno zredukować elektrolitycznie na elektrodzie platynowej. W takich przypadkach można często osiągnąć wyniki pozytywne stosując katody cynkowe, ołowiane lub rtęciowe. Metale te mają

Tablica 84

Redukcja elektrolityczna nitrobenzenu przy stałym potencjale

Katoda	Wydajność prądowa, %	
	azoksybenzenu	aniliny
Platyna	58,3	36,9
Miedź	59,7	33,2
Cyna	62,6	28,0
Cynk	49,3	40,8
Ołów	60,4	30,0
Nikiel	62,1	34,9

wysokie nadnapięcie wodoru, co wyjaśnia ich dużą zdolność redukowania. Jeżeli elektrody zawierają domieszki obniżające nadnapięcie lub jeżeli elektrolit zawiera ślady soli metali o niskim nadnapięciu, które mogą się osadzać na katodzie, to redukcja elektrolityczna może zupełnie nie przebiegać. Podczas redukcji nitrozwiązków użycie katod cynkowych, cynowych lub rtęciowych prowadzi z reguły do dobrych wydajności amin, natomiast na katodach o niskim nadnapięciu, np. niklowych, platynowych lub węglowych otrzymuje się produkty przejściowe, jak fenylohydroksylaminę i benzydynę.

Ponieważ katody wykazujące wysokie nadnapięcie pozwalają na znaczne podwyższenie potencjału katodowego bez obawy wywołania wydzielania wodoru, więc oczywiście redukcja na nich może zachodzić dalej. Mechanizm tej zdolności redukowania nie jest jednak jasny. W czasach, gdy powszechnie sądzono, że o nadnapięciu decyduje powolny przebieg rekombinacji wodoru, przypisywano własności redukcyjne katod o wysokim nadnapięciu znacznemu stężeniu wodoru atomowego na elektrodzie. Ponieważ jednak obecnie stwierdzono, że teoria ta stosuje się tylko do metali o niskim nadnapięciu, więc taka interpretacja redukcji elektrolitycznej powinna ulec rewizji.

Możliwy jest natomiast następujący mechanizm procesu: ponieważ metale o wysokim nadnapięciu tworzą słabe wiązanie M—H (M oznacza materiał elektrody), atomy wodoru odrywają się łatwiej i mogą szybciej reagować z depolaryzatorem, niż w przypadku tworzenia się silnych wiązań M—H.

Proces ten można objaśnić inaczej. Ponieważ w przypadku metalu o wysokim nadnapięciu protony przed osiągnięciem elektrody powinny pokonać wysoką barierę energetyczną, więc w chwili wyładowywania mają one wysoką energię potencjalną, a zatem będą bardziej zdolne do reakcji niż wtedy, gdy bariera energetyczna jest niska, jak w przypadku katody o niskim nadnapięciu. Być może, proces redukcji jest związany z przeniesieniem protonu do depolaryzatora zaadsorbowanego na katodzie. Przypadek ten jest analogiczny do przeniesienia protonu do elektrody prowadzącego do wydzielenia wodoru. Jeżeli nadnapięcie wodoru jest niskie, to redukcja depolaryzatora może nie zachodzić. Z drugiej strony, jeżeli nadnapięcie wodoru jest duże, to potencjał katodowy może się podnieść do poziomu wystarczającego, aby przeniesienie protonu do depolaryzatora zachodziło przed wydzieleniem się wodoru.

Chociaż nadnapięcie na materiale katody wpływa istotnie na redukcję elektrolityczną, nie zawsze jest ono jednak czynnikiem decydującym. W tablicy 85 zawarte są dane dotyczące wydajności prądowej podczas tworzenia hydroksylaminy i amoniaku [6] w procesie elektrolitycznej redukcji kwasu azotowego.

Tablica 85

Wydajność prądowa redukcji elektrolitycznej kwasu azotowego

Katoda	Warunki	Wydajność prądowa, %	
		hydroksylamina	amoniak
Ołów	Amalgamowany	70	17
,,	Chropowaty	24	61
Cynk	Gładki	43	40
Miedź	Gładka	11	77
,,	Gąbczasta	1,5	93

Spośród badanych materiałów gąbczasta miedź wykazuje najmniejsze nadnapięcie wodoru, lecz najwyższe zdolności redukcyjne. Z drugiej strony, najniższą zdolność redukowania wykazuje katoda z amalgamowanego ołowiu, który ma właśnie najwyższe nadnapięcie. Jak widać, w tym przypadku miedź wykazuje działanie katalityczne, ułatwiające redukcję kwasu azotowego do amoniaku. Wiadomo, że na katodzie miedzianej w roztworze kwaśnym nie można zredukować elektrolitycznie hydroksylaminy do amoniaku. Wynika stąd, że oba produkty otrzymuje się z kwasu azotowego na różnej drodze, przy czym miedź katalizuje powstawanie

amoniaku*. Analogiczny przykład katalitycznej zmiany charakteru procesu elektrolitycznego wywołanego przez materiał elektrody stanowi redukcja ketonów RCOR. Na elektrodzie kadmowej redukcja zachodzi w kierunku powstawania węglowodoru RCH_2R, podczas gdy na elektrodach ołowianej i rtęciowej, o wyższym nadnapięciu, powstają $R_2C(OH)C(OH)R_2$ i $R_2CH(OH)$, tj. produkty niższego stopnia zredukowania. Węglowodór nie jest produktem kolejnej redukcji tych oksyzwiązków; wynika stąd, że kadm katalizuje reakcję drugą, prowadzącą do utworzenia związku całkowicie zredukowanego.

Drugim przykładem katalitycznego wpływu katody jest niemożność redukcji kwasów tłuszczowych nienasyconych do kwasów nasyconych na elektrodach: platynowej (gładkiej), miedzianej i ołowianej. Redukcję taką można jednak przeprowadzić z łatwością na elektrodach pokrytych bardzo rozdrobnioną platyną lub niklem. Redukcja elektrolityczna podwójnego wiązania przechodzi przypuszczalnie przez stadium czysto chemicznej reakcji dwufazowej między substancją redukowaną i wodorem cząsteczkowym, powstającym podczas elektrolizy, przy czym materiał elektrody działa katalizująco.

S t ę ż e n i e d e p o l a r y z a t o r a. Stężenie depolaryzatora nie wpływa z reguły na naturę produktu redukcji, mimo że może ono wywierać wpływ na wydajność prądową redukcji. Zwiększając stężenie depolaryzatora lub mieszając elektrolit można podwyższyć szybkość reakcji katodowej, tj. podwyższyć gęstość prądu bez obawy wydzielania się wodoru. Każdy czynnik ułatwiający dostęp depolaryzatora do katody zwiększa nachylenie krzywej (rys. 120) wyrażającej zależność gęstości prądu od potencjału katody.

Drugą zaletę polepszenia zetknięcia depolaryzatora z katodą można dostrzec porównując dane w tablicy 85 dla elektrod z miedzi gładkiej i gąbczastej. Znacznie większa efektywna powierzchnia miedzi gąbczastej stwarza możliwość dokładniejszego zetknięcia kwasu azotowego z katodą.

W związku z tym warto wspomnieć, że T a f e l w 1900 r. w swoich obszernych badaniach redukcji elektrolitycznej związków organicznych stosował często specjalnie przygotowaną elektrodę ołowianą, której po-

---

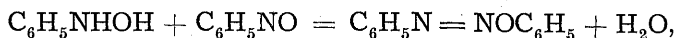
* Liczby podane w tablicy 85 wykazują jasno, że istnieje związek między wydajnością prądową i potencjałem elektrody. Można założyć, że krzywa nadnapięcia reakcji redukcji kwasu azotowego do jonu amonowego ma kształt bardziej stromy niż w przypadku redukcji do hydroksylaminy. Wtedy byłaby zrozumiała podana zależność wydajności od natury elektrody: im wyższy potencjał elektrody, tym stosunkowo wyższa wydajność hydroksylaminy. Rola nadnapięcia wodoru polega jedynie na tym, że przeszkadza ono w wydzielaniu wodoru przy potencjałach, przy których może zachodzić proces zasadniczy (przyp. red. wydania rosyjskiego).

wierzchnia ulegała przekształceniu w szorstką i gąbczastą przez utlenianie anodowe do dwutlenku ołowiu i następnie redukcję katodową w celu otrzymania ołowiu gąbczastego.

T e m p e r a t u r a. Podwyższenie temperatury wywiera głównie trojaki wpływ: 1) obniża nadnapięcie, 2) zwiększa szybkość reakcji depolaryzatora z wodorem i 3) zwiększa szybkość dyfuzji depolaryzatora do katody. Rzeczywisty wpływ podwyższenia temperatury na redukcję elektrolityczną jest wynikiem sumarycznym tych trzech czynników. Jeżeli proces redukcji nie wymaga zbyt wysokiego nadnapięcia, to można oczekiwać, że podwyższenie temperatury polepszy wydajność prądową redukcji wskutek działania czynnika drugiego i trzeciego. Jeżeli jednak proces wymaga wysokiego potencjału katodowego, to podwyższenie temperatury — ponieważ wywołuje ono spadek nadnapięcia — spowoduje spadek wydajności prądowej. Jeżeli może mieć miejsce redukcja do jakiegoś etapu przejściowego przy niższym potencjale katodowym, to podwyższenie temperatury z reguły będzie temu sprzyjało.

W p ł y w k a t a l i z a t o r ó w. Dodatek do elektrolitu pewnych substancji prowadzi często do podwyższenia wydajności prądowej redukcji. Katalizatory tego typu można zasadniczo podzielić na dwa rodzaje. Do pierwszego z nich można zaliczyć sole metali o wysokim nadnapięciu wodoru, jak np. sole cynku, cyny i rtęci. Metale te osadzają się na katodzie podczas elektrolizy, wskutek czego nadnapięcie rośnie. Do katalizatorów drugiego rodzaju można zaliczyć jony metali, które mogą występować w dwóch stopniach utlenienia, jak np. tytan, wanad, chrom, żelazo i cer. Substancje te nazywa się czasami umownie *przenośnikami wodoru.* Mechanizm ich działania jest następujący: jon przenośnika na wyższym stopniu utlenienia, np. Ti^{++++}, ulega redukcji przy katodzie do niższego stopnia, np. Ti^{+++}; jon zredukowany, który jest silnym reduktorem, reaguje z substancją znajdującą się w roztworze, przy czym ulega on utlenieniu do stanu początkowego. Powstające przy tym jony ulegają ponownej redukcji katodowej i reakcja biegnie nieustannie, a cały proces wymaga obecności nieznacznych ilości przenośnika.

Własności elektrolitu wywierają czasami istotny wpływ na charakter produktów redukcji elektrolitycznej. Zasadowość lub kwasowość elektrolitu wpływa np. na wynik redukcji nitrobenzenu. Działanie katody jest wtedy związane ze stężeniem jonów wodorowych, wywierającym wpływ na rozmaite możliwe reakcje uboczne. Na przykład powstawanie azoksybenzenu w elektrolicie alkalicznym zachodzi wskutek reakcji między fenylohydroksylaminą i nitrozobenzenem



$$C_6H_5NHOH + C_6H_5NO = C_6H_5N{=}NOC_6H_5 + H_2O,$$

którą katalizują jony wodorotlenowe.

W innych przypadkach jednak trudno wytłumaczyć przyczynę powstawania różnych produktów kwaśnym czy zasadowym charakterem roztworu. Na przykład redukcja aldehydów aromatycznych w elektrolicie alkalicznym na katodzie ołowianej prowadzi głównie do odpowiedniej hydrobenzoiny, natomiast w roztworze kwaśnym powstaje równocześnie alkohol pierwszorzędowy. Być może, że w tych przypadkach mają znaczenie różnice nadnapięcia lub potencjału katodowego.

Utlenianie elektrolityczne. P o t e n c j a ł e l e k t r o d y. W obecności depolaryzatora na anodzie trudno otrzymać ustalone wartości potencjałów. Potencjał anody rośnie z reguły szybko — od niskiej wartości, przy której anoda ulega rozpuszczaniu, do wysokiej wartości, odpowiadającej stanowi pasywnemu i wydzielaniu tlenu. Ponieważ jednak elektroda platynowa jest prawie zawsze spasywowana, więc można zmieniać jej potencjał w ograniczonym obszarze. Dane zawarte w tablicy 86 otrzymano badając utlenianie na anodzie platynowej zakwaszonego roztworu alkoholu etylowego przy różnych potencjałach [7]. Jak widać z tablicy, w miarę podwyższania potencjału anody procentowa zawartość kwasu octowego w produktach utleniania rośnie.

T a b l i c a 86

Utlenianie alkoholu etylowego na anodzie platynowej

Gęstość prądu, A/cm²	Potencjał anodowy	Wydajność prądowa, %	
		aldehyd octowy	kwas octowy
0,005 — 0,015	0,37 — 0,9	~ 100	~0
0,025	~ 0,95	85	15
0,06	1,5 — 1,7	39	61

Przez odpowiednie regulowanie potencjału można otrzymać albo prawie czysty aldehyd, albo prawie tylko kwas octowy. Takich przykładów utleniania elektrolitycznego można jednak podać bardzo niewiele.

M a t e r i a ł e l e k t r o d y. W tablicy 87 podano wartości wydajności prądowych [8], otrzymane podczas anodowego utleniania różnych związków na elektrodach z różnych metali: a) mrówczanu sodowego w 2n wodorotlenku potasowym przy 0,033 A/cm², b) 2n szczawianu potasowego w 1n wodorotlenku potasowym przy 0,033 A/cm² i c) 1n azotynu potasowego w 1n wodorotlenku potasowym przy 0,02 A/cm².

Zupełnie wyraźna jest różnica w utlenianiu azotynu na elektrodach żelaznej i palladowej, wykazujących prawie jednakowe nadnapięcie tlenu, oraz różnica w zdolnościach utleniania azotynu na anodach platynowej i irydowej.

Tablica 87

Wydajności prądowe na różnych anodach

Anoda	Mrówczan	Szczawian	Azotyn
Platyna	85	93	11
Iryd	86	88	97
Pallad	97	0	96
Żelazo	18	0	4
Nikiel	45	—	4

Ze względów, które w dalszym ciągu wykładu staną się zrozumiałe, trudno określić zależność między wydajnością prądową w procesie utleniania anodowego i materiałem elektrody. Podczas utleniania jonów chromowych do jonów chromianowych i jonów jodanowych do nadjodanowych, gdzie utlenia aktywny tlen albo tlenek metalu stanowiący anodę, otrzymuje się najwyższe wydajności prądowe na anodach z dwutlenku ołowiu i platyny pokrytej czernią. W innych przypadkach, jak np. w procesie utleniania alkoholu metylowego lub pewnych innych substancji (patrz str. 610), elektrody te dają najniższe wydajności prądowe; najlepsze wyniki otrzymuje się na platynie gładkiej.

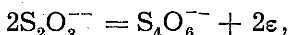
Stężenie depolaryzatora. Temperatura. Wpływ tych czynników na proces utleniania elektrolitycznego jest taki sam, jak w przypadku redukcji elektrolitycznej.

Wpływ katalizatorów. Reakcje utleniania elektrolitycznego można często ułatwić przez dodanie katalizatorów, które mogą występować w dwóch stopniach utlenienia. Mogą to być takie przenośniki tlenu, jak jony ceru, chromu, manganu i wanadu. Działanie ich jest przypuszczalnie podobne do opisanego już działania przenośników wodoru. Katalizatory te stosowano dla ułatwienia utleniania toluenu do benzaldehydu lub kwasu benzoesowego, toluenosulfamidu do sacharyny i antracenu do antrachinonu.

Niewielkie ilości fluorków wywierają często korzystny wpływ na utlenianie anodowe, np. jodanu do nadjodanu i siarczanu do nadsiarczanu. Rola fluorków nie jest tu zupełnie wyjaśniona, chociaż w większości przypadków ich obecności towarzyszy wzrost potencjału anodowego.

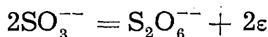
Czasami dla powiększenia wydajności prądowej dodaje się nadchloranów. Działanie ich jest podobne do działania fluorków*.

Polimeryzacja anionów. Przekształcenie tiosiarczanu w czterotionian



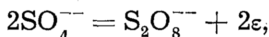
$$2S_2O_3^{--} = S_4O_6^{--} + 2\varepsilon,$$

siarczynu w dwutionian



$$2SO_3^{--} = S_2O_6^{--} + 2\varepsilon$$

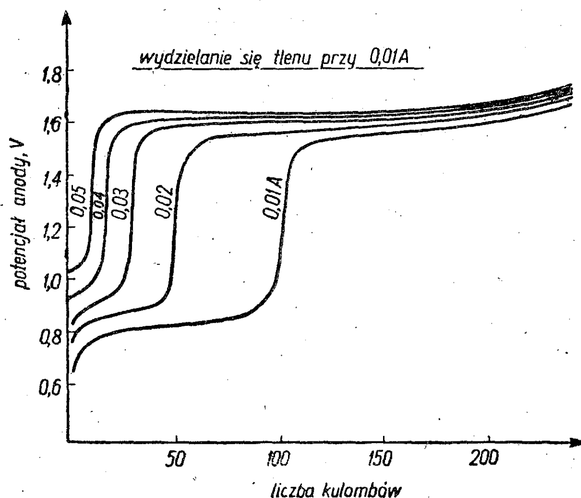
i siarczanu w nadsiarczan, tj.



$$2SO_4^{--} = S_2O_8^{--} + 2\varepsilon,$$

są to reakcje tego samego typu i można je przeprowadzić na anodzie. W każdym z tych przypadków dwa reagujące ze sobą jony łączą się, przy czym powstaje nowy anion o takim samym naboju, jak anion wyjściowy. Dawniej sądzono, że procesy te są odwracalne w sensie termodynamicznym, nie jest to jednak zupełnie pewne.

Pewne postępy w zagadnieniu wyjaśnienia mechanizmów tych procesów dimeryzacji poczyniono dzięki badaniom utleniania tiosiarczanu i siarczynu w różnych warunkach [9]. Podczas utleniania tiosiarczanu na gładkiej anodzie platynowej można zauważyć dwa zahamowania wzrostu potencjału (rys. 121). Krzywe na tym wykresie ilustrują zmianę potencjału anodowego w zależności od czasu przepływu prądu o różnych natężeniach** przez 0,025m roztwór tiosiarczanu, którego pH utrzymywano na poziomie 7 dzięki dodatkowi mieszaniny buforowej. Z podanych wartości widać, że w początkowych stadiach procesu potencjał ma wartość stosunkowo niewielką, a gdy przez roztwór przepłynie pewna ilość elektryczności, wzrasta on tym bardziej,



121. Zmiana potencjału podczas anodowego utleniania tiosiarczanu.

* Kationy i substancje powierzchniowo-czynne wywierają również silny wpływ na anodową wydajność nadsoli [Н. А. Изгарышев, А. А. Петрова, *ЖФХ* **24**, 881 (1950); Т. А. Крюкова, *ДАН СССР* **65**, 517 (1949); *ЖФХ* **24**, 437 (1950)] (przyp. red. wydania rosyjskiego).

** Powierzchnia anody wynosiła około 50 cm².

im niższe jest natężenie prądu. Mimo tych zmian potencjału średnia wydajność prądowa podczas tworzenia czterotionianu ulega jedynie nieznacznym zmianom w zależności od gęstości prądu, co wynika z danych zawartych w tablicy 88. Gdy gęstość prądu wynosiła $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ A/cm^2, następowało prawie zupełne utlenienie przy wyższym potencjale, podczas gdy utlenienie w przypadku gęstości prądu $0{,}2 \cdot 10^{-3}$ A/cm^2 zachodziło przy potencjale niższym w czasie o połowę krótszym (rys. 121).

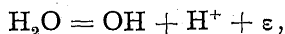
Tablica 88

	Wydajność prądowa reakcji utleniania 0,025m tiosiarczanu sodowego				
Gęstość prądu, A/cm^2	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$0{,}8 \cdot 10^{-3}$	$0{,}6 \cdot 10^{-3}$	$0{,}4 \cdot 10^{-3}$	$0{,}2 \cdot 10^{-3}$
Utleniono tiosiarczanu, %	85	85	85	88	90
Powstało czterotionianu, %	76	76	76	76	79

W pracy tej stwierdzono, że obecność katalizatorów rozkładających H_2O_2, np. soli żelazowych, miedziowych, kobaltowych i manganawych znacznie obniża wydajność czterotionianu. Dodatek 0,001m siarczanu manganawego do 0,025m tiosiarczanu obniżał wydajność z 85% do zera. Osad dwutlenku manganu powstający na anodzie jest aktywnym katalizatorem wywołującym rozkład nadtlenku wodoru.

Z podanych wartości widać, że utlenienie $S_2O_3^{--}$ do $S_4O_6^{--}$ nie może być prostym procesem, sprowadzającym się tylko do przeniesienia dwu elektronów, jak to przyjęto wyżej. Reakcja powinna niewątpliwie zachodzić w kilku etapach, przy czym etap powolny, decydujący o potencjale, różni się od etapu samego utlenienia. Potencjał charakterystyczny dla etapu pierwszego jest zmienny w czasie, dla drugiego natomiast — nie. Wiadomo, że na anodzie platynowej mogą powstawać różne tlenki i dlatego można przypuszczać, że w etapie, dla którego występuje niższy potencjał, procesem powolnym jest wyładowywanie jonów wodorotlenowych na jednym z tlenków platyny, podczas gdy w etapie, któremu odpowiada wyższy potencjał, jony wyładowywują się na innym, wyższym tlenku. Ten wyższy potencjał jest bardzo bliski potencjału potrzebnego do zwykłego wydzielania tlenu na anodzie platynowej. Wynika stąd, że podczas utleniania tiosiarczanu powierzchnia elektrody znajduje się praktycznie w takich samych warunkach, jak podczas wydzielania tlenu.

Stwierdzenie wpływu katalizatorów rozkładu H_2O_2 na proces anodowy pozwoliło na wysunięcie przypuszczenia, że nadtlenek wodoru powstaje dzięki połączeniu dwóch rodników wodorotlenowych na anodzie i właśnie H_2O_2 jest rzeczywistym czynnikiem utleniającym. Rozkład nadtlenku powstającego w ten sposób powinien prowadzić do zahamowania anodowego procesu powstawania czterotionianu z tiosiarczanu. Równie możliwe jest przypuszczenie, że aktywnym czynnikiem utleniającym jest rodnik OH, ponieważ reakcje, w których bierze on udział, powinny przebiegać szybko. Dla wyjaśnienia działania katalizatorów trzeba założyć w tym przypadku, że katalityczny rozkład nadtlenku wodoru prowadzi do powstawania wolnych lub prawie wolnych rodników wodorotlenowych; zjawisko takie jest możliwe. Proponowany mechanizm reakcji anodowego utlenienia tiosiarczanu powinien by więc składać się z następujących etapów: wyładowywanie jonu wodorotlenowego z wody



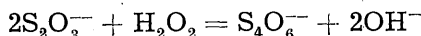
$$H_2O = OH + H^+ + \varepsilon,$$

które jest procesem powolnym (por. str. 564), następnie



$$2OH = H_2O_2$$

i



$$2S_2O_3^{--} + H_2O_2 = S_4O_6^{--} + 2OH^-$$

lub być może



$$S_2O_3^{--} + OH = S_2O_3^- + OH^-$$

i



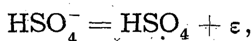
$$2S_2O_3^- = S_4O_6^{--}.$$

W obecności katalizatorów wywołujących rozkład nadtlenku wodoru, nadtlenek (lub rodniki OH) nie reaguje w kierunku tworzenia jonu czterotionianowego, lecz w kierunku wydzielania tlenu cząsteczkowego. Wydajność prądowa czterotionianu powinna w takim przypadku maleć. Niektórzy autorzy przypuszczali, że jony $S_2O_3^{--}$ mogą się wyładowywać bezpośrednio na anodzie, przy czym powstają jony $S_2O_3^-$, które łączą się parami. Pogląd ten jednak nie wyjaśnia ani wpływu jonów żelazawych, manganawych czy miedziowych itd., ani występowania dwu stopni potencjału.

Zjawiska obserwowane podczas anodowego utleniania siarczynu do dwutionianu są w zasadzie podobne do zjawisk opisanych już dla przypadku utleniania tiosiarczanu. Jednak w pierwszym przypadku zawsze powstają znaczne ilości siarczanów; gdy warunki kształtują się w ten sposób, że proces powstawania dwutionianu jest hamowany, ilości siarczanu rosną. Z powodu silnych własności redukujących siarczynu utle-

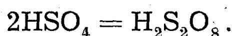
nianie powierzchni anody platynowej zachodzi trudniej niż w roztworach tiosiarczanu. Dlatego w celu ustalenia drugiego stopnia potencjału potrzebne są silniejsze prądy.

Utlenianie kwasu siarkowego do kwasu nadsiarkowego jest innym procesem polimeryzacji anodowej. Proces ten stanowił przedmiot licznych badań, częściowo ze względu na jego znaczenie przemysłowe przy otrzymywaniu kwasu nadsiarkowego z kwasu siarkowego. Badania te wykazały, że wydajność tego procesu zależy prawie wprost proporcjonalnie od stężenia jonów HSO_4^- w roztworze. Uważano, że fakt ten potwierdza pogląd, że pierwszym etapem procesu anodowego jest wyładowywanie jonów HSO_4^-



$$HSO_4^- = HSO_4 + \varepsilon,$$

po którym następuje połączenie się parami rodników



$$2HSO_4 = H_2S_2O_8.$$

Argument ten jednak nie jest przekonywający, ponieważ w reakcji powstawania nadsiarczanu w roztworze siarczanu amonowego można osiągnąć większe wydajności prądowe niż w roztworze samego kwasu siarkowego lub obu tych substancji. W związku z tym [10] szczególnie ciekawe są dane zawarte w tablicy 89: ilustrują one wydajność prądową reakcji powstawania nadsiarczanu na anodzie platynowej dla szeregu roztworów o różnych ilościach siarczanu amonowego i kwasu siarkowego, przy czym całkowite stężenie rodnika siarczanowego wynosiło w każdym przypadku 40 g/l*.

Tablica 89

Wydajności prądowe reakcji powstawania nadsiarczanu w mieszaninach siarczanu amonowego i kwasu siarkowego

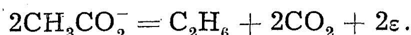
Stosunek ilościowy $(NH_4)_2SO_4$ i H_2SO_4	Gęstość prądu, A/cm²		
	0,1	0,5	1,5
	Wydajność prądowa, %		
Czysty H_2SO_4	1,7	15,3	28,5
1 : 4	5,4	42,4	48,5
1 : 1,5	16,2	55 3	59,6
1,5 : 1	28,4	68,7	69,3
4 : 1	47,3	75,3	79,0
Czysty $(NH_4)_2SO_4$	53,1	81,7	84,9

* Z tablicy 89 wynika, że wydajność prądowa wykazuje najniższą wartość w czystym roztworze kwasu siarkowego przy niskiej zawartości siarczanu amonowego, podczas gdy stężenie jonów HSO_4^- jest w tych roztworach najwyższe (przyp. red. wydania rosyjskiego).

Stężenie jonów HSO_4^- jest prawdopodobnie największe, gdy roztwór zawiera w przybliżeniu równoważne ilości obu składników; natomiast wydajność reakcji tworzenia nadsiarczanu nie wykazuje takiego maksimum.

Mimo że utlenianie SO_4^{--} do $S_2O_8^{--}$ jest procesem o wiele bardziej powolnym niż odpowiednie reakcje, w których uczestniczą jony $S_2O_3^{--}$ i SO_3^{--}, główny mechanizm jest jednak przypuszczalnie taki sam. Ze względu na trudności doświadczalne pierwszy z tych procesów (utlenienie jonu siarczanowego do nadsiarczanowego) nie był tak dokładnie badany, jak procesy pozostałe, lecz są podstawy do twierdzenia, że katalizatory rozkładu H_2O_2 obniżają i w tym przypadku wydajność prądową. Ponieważ kwas nadsiarkowy można otrzymać działaniem stężonego H_2O na kwas siarkowy, a nadsiarczan otrzymuje się przez utlenienie siarczanu fluorem, więc jest możliwe, że czynnikiem utleniającym anodowo jest albo nadtlenek wodoru, albo rodniki wodorotlenowe.

Utlenianie kwasów tłuszczowych: reakcja Kolbego. Zjawiska, które obserwowano podczas elektrolizy kwasu octowego i octanów, mają wiele cech wspólnych ze zjawiskami, które występują w omówionych poprzednio reakcjach. Jeżeli czysty roztwór octanu metalu alkalicznego lub jego mieszaninę z kwasem octowym poddamy elektrolizie, to na anodzie platynowej zachodzi reakcja, którą sumarycznie można przedstawić następująco:

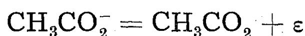


$$2CH_3CO_2^- = C_2H_6 + 2CO_2 + 2\varepsilon .$$

Wydajność prądowa produktów reakcji, etanu i dwutlenku węgla, jest wysoka. Reakcja ta nosi nazwę *reakcji Kolbego*, od nazwiska jej odkrywcy (1849 r.). Mimo że reakcję tę badano bardzo dokładnie, mechanizm jej jeszcze do dziś jest sporny [11]. Reakcję Kolbego można stosować do soli większości kwasów alifatycznych. Na drodze tej otrzymano węglowodory alifatyczne aż do $C_{34}H_{70}$. Kwasy aromatyczne natomiast z reguły nie ulegają reakcji Kolbego. Jedną z najciekawszych cech reakcji Kolbego jest zależność jej przebiegu od materiału samej elektrody. Reakcja ta zachodzi łatwo na anodzie z gładkiej platyny w roztworach wodnych, a na anodzie z platyny pokrytej czernią i anodach z palladu, złota, niklu i żelaza wydajność prądowa otrzymywania etanu jest bardzo mała. Jeżeli jednak elektroda pokryta czernią zostanie „zatruta" rtęcią, to reakcja Kolbego przebiega w znacznym stopniu. Obecność katalizatorów rozkładu H_2O_2, zarówno takich, które powodują powstanie osadów anodowych (sole manganu i ołowiu), jak i innych (sole miedzi i żelaza), prowadzi do spadku wydajności powstawania etanu podczas elektrolizy wodnego roztworu octanu. W tym przypadku produktem reakcji jest przede wszyst-

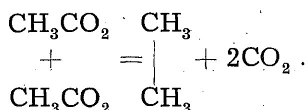
kim alkohol metylowy, który można w pewnych warunkach wyodrębnić. Jeżeli do elektrolitu dodać soli obojętnych albo jeżeli elektrolitem jest kwas octowy nie zawierający octanów, to reakcja Kolbego biegnie wolniej. Wtedy w tzw. reakcji Hofera-Moesta powstaje alkohol metylowy. Podczas utleniania octanu do etanu potencjał anody wynosi około 2,2 V. Jeżeli jednak reakcja jest przesunięta w kierunku powstawania alkoholu metylowego, to potencjał jest niższy i wynosi około 1,8 V (przy $pH=5$) i odpowiada w przybliżeniu wartości potencjału wydzielania tlenu w tym roztworze.

Proponowano szereg teorii dla wyjaśnienia elektrosyntezy Kolbego. Jedna z nich, szeroko rozpowszechniona, przyjmuje, że jony octanowe wyładowywują się bezpośrednio na anodzie, a powstające przy tym rodniki reagują ze sobą parami



$$CH_3CO_2^- = CH_3CO_2 + \varepsilon$$

i



$$\begin{matrix} CH_3CO_2 \\ + \\ CH_3CO_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2CO_2 .$$

Głównym argumentem przemawiającym na korzyść tej teorii jest fakt, że powstawanie etanu nie rozpoczyna się, dopóki nie zostanie osiągnięty określony potencjał, który traktuje się jako potencjał wyładowywania jonów $CH_3CO_2^-$. Teoria ta nie może jednak wyjaśnić istotnego wpływu materiału elektrody na reakcję Kolbego. Trudno również wytłumaczyć, dlaczego nie następuje wydzielanie tlenu, które wymaga niższego potencjału. Wspomniana wyżej reakcja Hofera-Moesta zastępująca reakcję powstawania etanu stawia przed teorią nową trudność.

Według innej teorii aktywny tlen anodowy utlenia jony octanowe lub kwas octowy do nadtlenku acetylu $(CH_3CO_2)_2$, który ulega następnie samorzutnemu rozkładowi na etan i dwutlenek węgla. Stwierdzono doświadczalnie, że produkty termicznego rozkładu nadtlenku acetylu i innych nadtlenków otrzymanych na drodze chemicznej są podobne do produktów reakcji Kolbego. Jednak i ta teoria nie wystarcza do wyjaśnienia wpływu ani materiału anody, ani katalizatorów rozkładu nadtlenku wodoru czy dodanych soli.

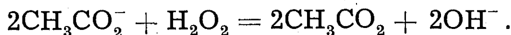
Istnieje jednak pogląd, który łączy pewne zasadnicze cechy wspomnianych teorii [12], a jednocześnie uwzględnia szereg zjawisk przez nie nie wyjaśnionych; pogląd ten przypomina teorię podaną w związku z anodowym utlenianiem tiosiarczanu. Rodniki hydroksylowe albo nadtlenek wodoru, powstający wskutek ich połączenia, reagują z jonami octanowymi, przy czym powstają rodniki octanowe, które łączą się, dając przy-

puszczalnie nadtlenek acetylu jako związek pośredni, następnie zaś etan i dwutlenek węgla



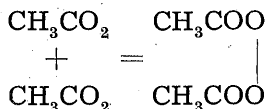
$$CH_3CO_2^- + OH = CH_3CO_2 + OH^-$$

lub



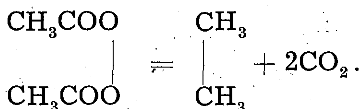
$$2CH_3CO_2^- + H_2O_2 = 2CH_3CO_2 + 2OH^- .$$

Dalej mogą zachodzić reakcje



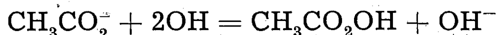
$$\begin{matrix} CH_3CO_2 & & CH_3COO \\ + & = & | \\ CH_3CO_2 & & CH_3COO \end{matrix}$$

i



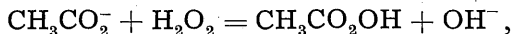
$$\begin{matrix} CH_3COO & & CH_3 & \\ | & = & | & + 2CO_2 . \\ CH_3COO & & CH_3 & \end{matrix}$$

Rodniki octanowe powstają, być może, w wyniku bezpośredniego wyładowywania jonów, jak w przypadku roztworów niewodnych (patrz niżej). W celu uwzględnienia wpływu materiału elektrody, katalizatorów rozkładu H_2O_2 itd. należy przyjąć dodatkowe założenia dotyczące mechanizmu reakcji, podobne do poprzednich. W tym przypadku charakterystyczne jest to, że anody, na których zachodzi reakcja Kolbego, albo są katalizatorami rozkładu H_2O_2, albo stają się nimi po utlenieniu. Jeżeli rodniki wodorotlenowe lub H_2O_2, zamiast reagować z jonami octanowymi, reagują w innym kierunku, a mianowicie w kierunku wydzielania tlenu, to wydajność prądowa powstawania etanu spada. W takich warunkach (podobnie jak wtedy, gdy obecność obcych jonów zapobiega powstaniu nadmiaru anionów octanowych) na anodzie wspomniane wyżej reakcje nie zachodzą, lecz powstaje przypuszczalnie kwas nadoctowy



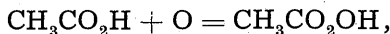
$$CH_3CO_2^- + 2OH = CH_3CO_2OH + OH^-$$

albo



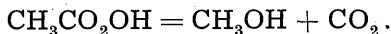
$$CH_3CO_2^- + H_2O_2 = CH_3CO_2OH + OH^- ,$$

lub nawet



$$CH_3CO_2H + O = CH_3CO_2OH ,$$

który następnie rozkłada się na alkohol metylowy i CO_2



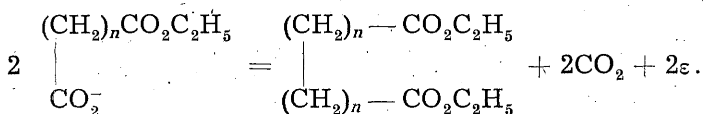
$$CH_3CO_2OH = CH_3OH + CO_2 .$$

Należy zauważyć, że zarówno etan, jak i alkohol metylowy można otrzymać na zwykłej drodze chemicznej przez utlenianie roztworów octanu w odpowiednich warunkach.

Jedną z trudności każdej teorii, usiłującej wytłumaczyć mechanizm reakcji Kolbego, stanowi konieczność wyjaśnienia faktu, że wydzielanie tlenu nie jest tu procesem przeważającym, mimo wysokiego potencjału. Wyładowanie jonów OH^-, prowadzące do anodowego wydzielania tlenu, następuje przypuszczalnie wskutek przeniesienia protonu od zaadsorbowanej cząsteczki wody na powierzchni elektrody. Jest możliwe, że w rozważanym przypadku cząsteczki wody są zastąpione w znacznym stopniu przez jony octanowe. Wyładowywanie jonów OH^-, konieczne do powstania tlenu, jest zatem utrudnione i nie następuje, dopóki potencjał nie wzrośnie do wartości umożliwiającej wyładowywanie jonu octanowego i usuwanie go z powierzchni anody. Dodanie soli obojętnych utrudnia dochodzenie do elektrody jonów octanowych, co powoduje spadek ich adsorpcji i umożliwia wyładowywanie jonów wodorotlenowych przy zwykłych wartościach potencjału. Obecność katalizatorów rozkładu H_2O_2, ułatwiających powstawanie tlenu, przypuszczalnie sprzyja wyładowywaniu jonów wodorotlenowych. To tłumaczy występowanie niskiej wartości potencjału w opisanych wyżej warunkach.

W roztworach niewodnych elektrosynteza Kolbego biegnie z dużymi wydajnościami prądowymi na anodach z pokrytej czernią platyny, złota i gładkiej platyny. Podwyższenie temperatury i obecność katalizatorów rozkładu H_2O_2, czynniki wywierające szkodliwy wpływ w roztworach wodnych, odgrywają stosunkowo niewielką rolę. Mechanizmy reakcji w roztworach niewodnych i wodnych są pozornie całkowicie różne. W przypadku roztworów pierwszych nie ma jonów wodorotlenowych, a zatem nie mogą powstawać ani rodniki wodorotlenowe, ani H_2O_2. Dlatego przypuszczalnie bezpośrednie wyładowywanie jonów octanowych zachodzi przy takim potencjale, który w danym rozpuszczalniku prawie nie zależy od materiału elektrody. Powstające rodniki łączą się prawdopodobnie parami, jak w roztworach wodnych, przy czym powstaje nadtlenek acetylu, który następnie rozkłada się, jak już opisano [13].

Elektrosynteza Browna—Walkera. Sole normalnych karbonowych kwasów dwuzasadowych nie dają się utleniać według schematu Kolbego, jednak sole metali alkalicznych połowicznie zestryfikowanych kwasów dwuzasadowych, np. $CO_2C_2H_5(CH_2)_nCO_2K$ reagują w podobny sposób. Reakcję tę odkryli w 1891 r. C r u m B r o w n i W a l k e r i nosi ona nazwę *reakcji Browna—Walkera*. Sumaryczny proces anodowy można przedstawić następująco:



$$2\begin{array}{l}(CH_2)_nCO_2C_2H_5\\ \quad| \\ CO_2^-\end{array} = \begin{array}{l}(CH_2)_n-CO_2C_2H_5\\ \quad| \\ (CH_2)_n-CO_2C_2H_5\end{array} + 2CO_2 + 2\varepsilon .$$

Produkt powstający w tej reakcji jest estrem kwasu dwuzasadowego i zawiera podwójną liczbę grup CH_2 w stosunku do substancji wyjściowej. Syntezę Browna—Walkera wykorzystano do przyrządzania kwasów dwuzasadowych, zawierających aż do 32 grup CH_2. Ponieważ wpływ takich czynników, jak materiał elektrody, katalizatory rozkładu H_2O_2, rozpuszczalnik, temperatura, sole obojętne, jest w przypadku reakcji Browna—Walkera bardzo podobny do działania tych czynników w syntezie Kolbego, to trudno wątpić, że podstawowe zjawiska w obu procesach są takie same [14].

Powstawanie chromianu i nadjodanu. W omówionych już reakcjach katalizatory rozkładu H_2O_2 wykazywały ujemny wpływ na przebieg procesu. Istnieją jednak reakcje, w których działanie tych czynników jest przeciwne.

Tablica 90

Wydajność prądowa podczas utleniania anodowego

Elektroda	Wydajność prądowa utleniania	
	chromu trójwartościowego na chromian, %	jodanu na nadjodan, %
Platyna gładka	1	11
Platyna platynowana	53	14
Dwutlenek ołowiu	100	38

W tablicy 90 podano [15] wartości wydajności prądowej na anodach z platyny gładkiej i pokrytej czernią oraz na anodach z dwutlenku ołowiu w procesach utleniania jonów chromowych do chromianowych w kwaśnym roztworze (0,1m roztwór ałunu chromowego w 0,5n kwasie siarkowym; gęstość prądu 0,01 A/cm^2; temperatura 20°C) i jodanowych do nadjodanowych w roztworze alkalicznym (0,1m roztwór jodanu potasowego w 1n KOH; gęstość prądu 0,25 A/cm^2; temperatura 18°C). W obu przypadkach utlenianie zachodzi z większą wydajnością na elektrodach z platyny pokrytej czernią niż na platynie gładkiej. Jest to w pewnym sensie zjawisko przeciwne, niż w przypadku utleniania tiosiarczanu do czterotionianu, siarczynu do dwutionianu, octanu do etanu itd. Poza tym wydajność prądowa utlenienia anodowego jonów chromowych i jodanowych jest wyższa w roztworze alkalicznym niż w kwaśnym i rośnie z reguły w miarę podwyższania temperatury; oba te czynniki obniżały wydajność reakcji rozpatrzonych poprzednio.

Na podstawie dokładnych badań wyciągnięto wniosek, że w przypadku utleniania anodowego jonów chromowych i jodanowych istotnym czynnikiem utleniającym są nie rodniki wodorotlenowe lub nadtlenek

wodoru, lecz tlenek metalu, stosowanego jako anoda. W rozdziale XIII wspomniano już, że istnieją podstawy do przyjęcia, że podczas wydzielania tlenu na anodach metalowych powstają tam wyższe tlenki, które dalej utleniają przypuszczalnie jony chromowe na chromianowe i jony jodanowe na nadjodanowe. Ponieważ jony chromianowe i nadjodanowe ulegają redukcji nadtlenkiem wodoru, przy czym odpowiednio powstają jony Cr^{+++} i JO_3^-, można oczekiwać, że warunki sprzyjające rozkładowi H_2O_2 lub, mówiąc ogólniej, ułatwiające powstawanie tlenu cząsteczkowego z rodników wodorotlenowych powinny podwyższać wydajność prądową powstawania chromianów i nadjodanów. Fakt wzrostu wydajności prądowej w miarę podwyższania temperatury i *pH* potwierdza ten pogląd. Platyna pokryta czernią jest lepszym katalizatorem rozkładu H_2O_2 niż platyna gładka i z tablicy 90 wynika, że dla rozpatrywanych reakcji anoda z platyny pokrytej czernią wykazuje w omawianych reakcjach wyższą wydajność niż anoda z platyny gładkiej. Dwutlenek ołowiu również jest doskonałym katalizatorem rozkładu nadtlenku wodoru; wyższe tlenki ołowiu są oprócz tego zdolne do utleniania jonów chromowych i jodanowych — odpowiednio do chromianu i nadjodanu. Wobec tego można łatwo zrozumieć wysokie wydajności prądowe podczas elektrolitycznego utleniania tych jonów na anodzie z dwutlenku ołowiu.

Literatura

1. Foerster i in., *Z. physik. Chem.* **146A**, 81, 177 (1930); **151A**, 321 (1930).
2. Rosenthal, Lorch, Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1795 (1937).
3. Glasstone, Hickling, Electrolytic Oxidation and Reduction, 1935.
4. Leslie, Butler, *Trans. Faraday Soc.* **32**, 989 (1936).
5. Löb, Moore, *Z. physik. Chem.* **47**, 418 (1904).
6. Tafel, *Z. anorg. Chem.* **31**, 289 (1902).
7. Dony-Hénault, *Z. Elektrochem.* **6**, 533 (1900); Marie, Lejeune, *Compt. rend.* **187**, 343 (1928).
8. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 1922, str. 312.
9. Glasstone, Hickling, *J. Chem. Soc.* 2345, 2800 (1932); 829 (1933); *Chem. Revs.* **25**, 407 (1939).
10. Elbs, Schönherr, *Z. Elektrochem.* **2**, 245 (1895).
11. Glasstone, Hickling, *J. Chem. Soc.* 1878 (1934); Electrolytic Oxidation and Reduction, 1935, rozdział VIII.
12. Glasstone, Hickling, *Trans. Electrochem. Soc.* **75**, 333 (1939).
13. Glasstone, Hickling, *J. Chem. Soc.* 820 (1936).
14. Hickling, Westwood, *J. Chem. Soc.* 1039 (1938); 1109 (1939).
15. Gross, Hickling, *J. Chem. Soc.* 325 (1937); Hickling, Richards, *J. Chem. Soc.* 256 (1940).

ROZDZIAŁ XVI

ZJAWISKA ELEKTROKINETYCZNE

Efekty elektrokinetyczne [1]. Ruchowi względnemu cieczy i ciała stałego towarzyszą pewne zjawiska elektryczne, które noszą nazwę *efektów elektrokinetycznych*. Przyczynę ich powstawania przypisuje się istnieniu różnicy potencjałów na granicy faz poruszających się względem siebie. Ta różnica potencjałów nosi nazwę *potencjału elektrokinetycznego* lub częściej *potencjału zeta*, ponieważ zazwyczaj oznacza się go grecką literą ζ. Jeżeli przyjąć, że źródłem potencjału jest obecność dwóch warstw mających naboje elektryczne o znaku przeciwnym na granicy faz ciecz-ciało stałe, to przyłożenie pola elektrycznego powinno wywołać przesuwanie się jednej warstwy względem drugiej. Jeżeli faza stała jest nieruchoma, np. jest przeponą, a ciecz może się poruszać, to w polu elektrycznym ciecz będzie usiłowała przepłynąć przez pory w przeponie. Kierunek ruchu cieczy powinien zależeć od znaku jej naboju w stosunku do naboju fazy stałej. Taki ruch cieczy przez pory przepony pod wpływem przyłożonej SEM odkrył R e u s s w 1809 r. Zjawisko to nosi nazwę *elektroendoosmozy* lub *elektroosmozy*.

Jeżeli naczynie napełnione wodą przedzielić na dwie części za pomocą porowatej przepony nie przewodzącej elektryczności i umieścić z obu jej stron elektrody metalowe, to po połączeniu ich ze źródłem SEM przez przeponę zacznie przepływać woda. Jeżeli woda lub inna ciecz znajduje się początkowo na jednakowym poziomie z obu stron przepony, to wskutek przyłożenia pola elektrycznego poziom cieczy z jednej strony przepony ulega obniżeniu, a z drugiej — podwyższeniu. Jeżeli różnica ciśnień wywołuje ruch cieczy z prędkością równą prędkości elektroosmozy, lecz w kierunku przeciwnym, wtedy ustala się stan stacjonarny, przy czym różnica ciśnień z obu stron przepony zależy od warunków doświadczenia. Jeżeli za pomocą lewara podtrzymywać jednakowy poziom cieczy z obu stron przepony, to po przyłożeniu SEM ciecz zacznie przepływać ze stałą prędkością. Przeponę porowatą można traktować jako zbiór wielu drobnych kapilar; stwierdzono, że elektroosmoza zachodzi również w jednej lub w wielu rurkach kapilarnych.

Jeżeli faza stała składa się z drobnych cząstek zawieszonych w cieczy, to przesunięcie w polu elektrycznym jednej warstwy obdarzonej nabojem względem drugiej wywołuje ruch fazy stałej w cieczy. Zjawisko to nazywano dawniej *kataforezą*, obecnie jednak nazywa się je na ogół *elektroforezą*; można je obserwować w przypadku białek i innych cząstek koloidalnych o średnicy rzędu $5 \cdot 10^{-6}$ cm i mniejszych oraz cząstek kwarcu, kropel oleju i pęcherzyków powietrza. Jak to wykażemy dalej, badania elektroforezy mają duże znaczenie w biologii oraz w chemii koloidów.

W dwu opisanych efektach elektrokinetycznych pole elektryczne wywołuje wzajemny ruch dwu faz. Wywołując taki ruch w sposób mechaniczny, spowodujemy powstanie różnicy potencjałów między dwoma dowolnymi punktami leżącymi w kierunku ruchu; przyczyną tego jest przesuwanie się wzajemne warstw naładowanych elektrycznie. Tę różnicę potencjałów, znaną pod nazwą *potencjału przepływu*, zaobserwował Quincke (1859) przetłaczając ciecz przez porowaty materiał, np. przeponę z wypalonej gliny lub kapilarę. Zjawisko powstawania potencjału przepływu można zatem uważać za zjawisko odwrotne do elektroosmozy. Powstawanie tzw. *potencjału sedymentacji*, czyli *efektu Dorna** można uważać za zjawisko odwrotne do elektroforezy. Potencjał ten badany po raz pierwszy przez Dorna (1880 r.) powstaje podczas opadania w wodzie drobnych cząstek pod działaniem siły ciążenia. Wystąpi wtedy różnica potencjałów między dwiema elektrodami umieszczonymi na różnych poziomach w strumieniu opadających cząstek.

Podwójna warstwa elektryczna i jej budowa. Interpretacja teoretyczna zjawisk elektrokinetycznych opiera się na założeniu istnienia podwójnej warstwy elektrycznej na granicy rozdziału fazy stałej i ciekłej. Helmholtz (1879) uważał, że ta warstwa podwójna składa się z dwu warstw o przeciwnych nabojach elektrycznych, znajdujących się w określonej odległości od siebie; układ taki można by uważać za równoważny pewnemu kondensatorowi elektrycznemu o stałej pojemności, którego równoległe okładki znajdowałyby się od siebie w odległości rzędu średnicy cząsteczki. Matematyczna analiza zjawiska podana przez Helmholtza jest dość skomplikowana; podamy tu interpretację prostszą, według Perrina (1904). Jeżeli podwójną warstwę elektryczną na granicy rozdziału faz ciało stałe-ciecz, poruszających się względem siebie, rozpatruje się jako kondensator o okładkach równoległych, znajdujących się w odle-

* Zjawisko to nosi również nazwę potencjału osadzania (przyp. tłum.).

głości d cm od siebie i mających nabój o gęstości σ na 1 cm^2, to zgodnie z prawami elektrostatyki

$$\zeta = \frac{4\pi\sigma d}{D}, \tag{1}$$

gdzie ζ oznacza różnicę potencjałów między okładkami, równą w danym przypadku potencjałowi elektrokinetycznemu (lub potencjałowi ζ), a D — stałą dielektryczną ośrodka. Wzór ten jest podstawowym równaniem, szeroko stosowanym w ilościowych rozważaniach zjawisk elektrokinetycznych.

Koncepcję Helmholtza, który uważał, że w podwójnej warstwie występuje gwałtowny spadek potencjału, zmodyfikowali Gouy [2] i Chapman [3] zakładając istnienie podwójnej warstwy dyfuzyjnej. „Okładka" podwójnej warstwy dyfuzyjnej, znajdująca się po stronie cieczy, ma grubość większą od jednej cząsteczki i rozciąga się na pewną odległość po stronie fazy ciekłej. W tym obszarze występuje swobodny ruch cieplny jonów, jednak rozkład naboi dodatnich i ujemnych jest nierównomierny, ponieważ pole elektryczne naboi na powierzchni fazy stałej przyciąga jony obdarzone nabojem o znaku przeciwnym. Taki obraz podwójnej warstwy elektrycznej dyfuzyjnej na granicy rozdziału ciała stałego i cieczy jest analogiczny do koncepcji Debye'a i Hückela o otaczającej dany jon chmurze jonowej o naboju przeciwnym (por. rozdz. III). Wykonane przez Debye'a i Hückela obliczenia grubości chmury jonowej i jej potencjału są podobne do obliczeń stosowanych dla podwójnej warstwy dyfuzyjnej.

Jeżeli na niewielkiej płaskiej powierzchni jest nabój o gęstości σ na 1 cm^2 i jeżeli założyć, że jest to powierzchnia ciała stałego, to w chmurze jonowej, która rozciąga się na pewną odległość w fazie ciekłej, będzie się znajdował nadmiar naboi przeciwnego znaku w ilości równej nabojowi powierzchni ciała stałego. Gęstość naboi elektrycznych ρ na 1 cm^2 w dowolnym punkcie podwójnej warstwy dyfuzyjnej, znajdującym się w roztworze, można obliczyć według metody stosowanej w rozdziale III. Jeżeli $\frac{\varepsilon\psi}{kT}$ jest małe w porównaniu z jednością, to do obliczeń można zastosować równanie (8) (str. 105), w którym ψ oznacza wypadkowy potencjał w rozpatrywanym punkcie. Ogólnie biorąc, potencjał i gęstość naboi elektrycznych są związane ze sobą równaniem Poissona; jednak w danym przypadku, ponieważ założono, że powierzchnia naładowana jest płaska, więc potencjał zmienia się jedynie w kierunku prostopadłym do tej płaszczyzny i można się ograniczyć do rozpatrzenia zmian potencjału wzdłuż

jednej tylko współrzędnej x. Odpowiednią postacią równania Poissona jest wyrażenie

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi\rho}{D}; \tag{2}$$

po podstawieniu do równania (2) wartości ρ, otrzymanej w podany wyżej sposób, mamy

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = \varkappa^2\psi, \tag{3}$$

gdzie $\varkappa$ oznacza tę samą wartość, co i w równaniu (11) na str. 105. Całkując równanie (3) otrzymamy

$$\psi = Ae^{-\varkappa x} + A'e^{\varkappa x}, \tag{4}$$

gdzie A i A' oznaczają stałe całkowania. Jeżeli odległość od powierzchni x jest duża, to ψ musi stać się równe zeru, a zatem A' musi być równe zeru i równanie (4) sprowadza się do postaci

$$\psi = Ae^{-\varkappa x}. \tag{5}$$

Zgodnie z równaniem (2) i (3) ρ ma następującą wartość:

$$\rho = -\frac{D}{4\pi}\varkappa^2\psi,$$

a po podstawieniu ψ z równania (5)

$$\rho = -A\frac{D\varkappa^2 e^{-\varkappa x}}{4\pi}. \tag{6}$$

Ponieważ nabój powierzchni powinien być równy co do wielkości i przeciwny co do znaku nabojowi znajdującemu się w roztworze, więc

$$\sigma = -\int_a^\infty \rho\, dx. \tag{7}$$

Całkować należy w przedziale od a (odległość największego zbliżenia jonów do powierzchni) do nieskończoności. Z równań (6) i (7) otrzymamy

$$\sigma = A\frac{D\varkappa^2}{4\pi}\int_a^\infty e^{-\varkappa x}\, dx.$$

$$\sigma = A\frac{D\varkappa e^{-\varkappa a}}{4\pi},$$

skąd

$$A = \frac{4\pi\sigma}{D\varkappa} e^{\varkappa a}.$$

Podstawiając tę wartość A do równania (5) otrzymamy

$$\psi = \frac{4\pi\sigma}{D\varkappa} e^{\varkappa(a-x)} \tag{8}$$

i jeżeli $\varkappa$ jest małe, tzn. w przypadku roztworów rozcieńczonych, to dla $x = a$, tj. przy powierzchni, ψ będzie miało wartość ψ_1 równą

$$\psi_1 = \frac{4\pi\sigma}{D\varkappa}. \tag{9}$$

Jak wiadomo, wielkość $\varkappa$ ma wymiar odwrotności długości (str. 107), dlatego $\frac{1}{\varkappa}$ można utożsamić z efektywną grubością warstwy podwójnej d. Zastępując potencjał elektryczny ψ_1 w równaniu (9) potencjałem elektrokinetycznym ζ otrzymamy

$$\zeta = \frac{4\pi\sigma d}{D}, \tag{10}$$

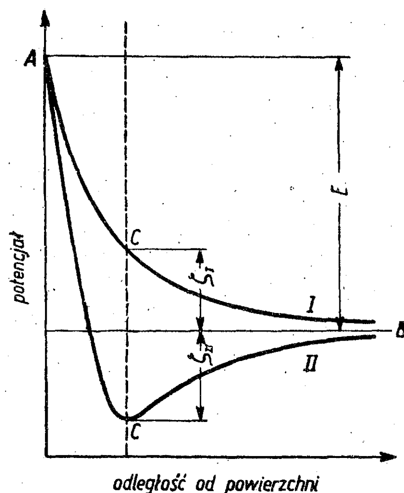
a więc wzór identyczny z równaniem (1). W ten sposób, po zastosowaniu pewnych przybliżonych założeń, teoria podwójnej warstwy dyfuzyjnej prowadzi do tych samych wyników, co i teoria Helmholtza*.

Teoria warstwy podwójnej Sterna. Takie zjawiska, jak zmiana pojemności warstwy podwójnej w różnych warunkach, wpływ elektrolitów na potencjał ζ i inne, skłoniły Sterna [4] do podania teorii warstwy podwójnej, która zawiera podstawowe cechy teoryj Helmholtza i Gouya. Zgodnie z tą teorią warstwa podwójna składa się z dwóch części. Jedna z nich ma grubość w przybliżeniu rzędu rozmiarów cząsteczki i przylega bezpośrednio do powierzchni, druga dzięki ruchom cieplnym jest warstwą dyfuzyjną i rozprzestrzenia się na pewną odległość w głąb roztworu. Spadek potencjału w pierwszej części tej warstwy jest ostry, a w drugiej — stopniowy, przy czym spadek potencjału w części dyfuzyjnej ma

---

* Podobieństwo to ma charakter jedynie formalny, ponieważ w równaniu (10) wielkość d ma innę znaczenie fizyczne i znacznie większą wartość niż w równaniu odpowiadającym koncepcji Helmholtza: w pierwszym przypadku d jest efektywną grubością podwójnej warstwy dyfuzyjnej, odpowiadającą grubości chmury jonowej w teorii mocnych elektrolitów, a w drugim — promieniem jonu (przyp. red. wydania rosyjskiego).

zgodnie z równaniem (5) charakter wykładniczy. Gradient potencjału na granicy fazy stałej i ciekłej można przedstawić schematycznie na rysunku 122, na którym na osi rzędnych podano wartości potencjału, a na osi odciętych — odległość od granicy rozdziału faz. Przestrzeń na lewo od osi rzędnych przedstawia fazę stałą, a odległość od niej do równoległej kreskowanej linii jest grubością części warstwy podwójnej przylegającej do fazy stałej; względna grubość tej części warstwy podwójnej została nieco wyolbrzymiona na rysunku. Jeżeli potencjał fazy stałej oznaczyć przez A, a potencjał w głębi roztworu — przez B, to spadek potencjału w obszarze między A i B może przebiegać wzdłuż krzywych I i II na rysunku 122, w zależności od natury jonów i cząsteczek znajdujących się w roztworze. W obu przypadkach linia AC przedstawia gwałtowny spadek potencjału w części podwójnej warstwy przylegającej do fazy stałej, a linia CB — stopniową zmianę potencjału (w przybliżeniu wykładniczą) w części dyfuzyjnej warstwy podwójnej. Potencjał elektrokinetyczny, występujący w zjawisku elektroosmozy, elektroforezy i innych podobnych, jest równy różnicy potencjałów między częścią warstwy podwójnej przylegającą do elektrody a poruszającą się swobodnie; jest to różnica potencjałów pomiędzy C i B, oznaczona w obu przypadkach przez ζ.



122. Budowa warstwy podwójnej.

Podana wyżej metoda Gouya obliczenia potencjału elektrokinetycznego w podwójnej warstwie dyfuzyjnej stosuje się i do części dyfuzyjnej warstwy podwójnej Sterna. Jeżeli σ_0 oznacza gęstość naboju na powierzchni fazy stałej, a σ_1 i σ_2 — odpowiednio wartości dla części przylegającej i dyfuzyjnej warstwy podwójnej, znajdujących się po stronie roztworu, to zgodnie z warunkiem elektroobojętności roztworu

$$\sigma_0 + \sigma_1 + \sigma_2 = 0,$$

skąd

$$\sigma_0 + \sigma_1 = -\sigma_2.$$

Powierzchniowa gęstość naboju części dyfuzyjnej warstwy podwójnej wynosi zatem $\sigma_0 + \sigma_1$ i wielkość tę należy podstawić do równań (7)—(10). Mimo że takie podstawienie zmienia nieco sens fizyczny wielkości σ, równanie (10) można jednak uważać za odpowiadające rzeczywistości dla do-

statecznie rozcieńczonych roztworów. σ_1 ma znak przeciwny niż σ_0*, a więc bezwzględna wartość $\sigma_0 + \sigma_1$ jest mniejsza od σ_0 — gęstości naboju powierzchni fazy stałej.

Interesujące jest stwierdzenie, że odwracalny, tj. termodynamiczny, potencjał jest niezależny od potencjału ζ [5] właśnie dzięki temu, że warstwa podwójna składa się z dwóch części**. Tak np. dodanie do roztworu substancji powierzchniowo-czynnych: barwników lub jonów o wysokiej wartościowości, silnie wpływa na potencjał ζ na granicy szkło-roztwór, aż do zmiany jego znaku na przeciwny, a nie wywołuje niemal zmiany wartości potencjału termodynamicznego, mierzonego elektrodą szklaną. Oczywiście dodane substancje nie wpływają w widoczny sposób na różnicę potencjałów między punktami A i B, tak że potencjał E zostaje bez zmiany, podczas gdy potencjały między A i C oraz C i B (ostatni jest równy potencjałowi elektrokinetycznemu) mogą ulegać znacznym zmianom wskutek adsorpcji jonów w przylegającej do elektrody od strony roztworu części warstwy podwójnej. Dawniej sądzono, że można otrzymać prawdziwą elektrodę zerową, tj. elektrodę o potencjale termodynamicznym równym zeru, jeżeli uda się stworzyć warunki, w których nie występuje żadna różnica potencjałów podczas ruchu wzajemnego metalu i roztworu zawierającego jony tego metalu. Obecnie wyjaśniono już, że powstaje wtedy układ o potencjale elektrokinetycznym równym zeru, z czego jednak nie można wywnioskować, że potencjał odwracalny w takim roztworze jest również równy zeru.

Niektórzy autorzy wyrażali wątpliwość, czy konieczne jest przyjmowanie hipotezy istnienia warstwy podwójnej złożonej z dwóch obszarów

---

* W przypadku specyficznej adsorpcji jonów, których ładunek ma ten sam znak, co nabój powierzchni, σ_1 może być tego samego znaku, co i σ_0 (przyp. red. wydania rosyjskiego).

** Równanie wiążące nabój powierzchni metalu σ z potencjałem elektrody φ_0, wyrażonym w stosunku do potencjału odpowiadającego zerowemu nabojowi powierzchni metalu (np. dla rtęci w stosunku do potencjału równego $-0{,}22$ V), i z potencjałem warstwy dyfuzyjnej ψ_1 — w prostym przypadku jedno-jednowartościowego elektrolitu, gdy nie ma specyficznej adsorpcji jonów, ma postać następującą:

$$\sigma = K(\varphi_0 - \psi_1),$$

gdzie

$$\sigma = \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}}\left(e^{\frac{\psi_1 F}{2RT}} - e^{-\frac{\psi_1 F}{2RT}}\right);$$

D — stała dielektryczna roztworu, c — stężenie elektrolitu i K — pojemność części warstwy podwójnej przylegającej bezpośrednio do elektrody (przyp. red. wydania rosyjskiego).

[6]; stwierdzono jednak, że wyniki pomiarów pojemności elektrostatycznej warstwy podwójnej na granicy faz: rtęć-roztwór przy różnych potencjałach rtęci można wyjaśnić tylko za pomocą teorii Sterna. Zgodnie z teorią Sterna stwierdzono, że zmianę pojemności w zależności od potencjału przedstawiają dwie proste połączone ze sobą krzywą*. Według teorii Helmholtza zależność tę powinna wyrażać linia prosta, natomiast według teorii Gouya—Chapmana powinna to być linia krzywa [7].

Elektroosmoza. Jeżeli ciecz przepływa wskutek elektroosmozy przez cienkie kapilary porowatej przepony albo przez dowolny układ kapilar, to o prędkości przepływu cieczy decydują dwa przeciwne czynniki: 1) siła elektroosmozy i 2) siła tarcia między warstwą poruszającej się cieczy i ścianką. Gdy obie siły są równe, ciecz płynie z prędkością stałą. Niech d oznacza efektywną grubość warstwy podwójnej, w której zachodzi ruch cieczy, tj. grubość warstwy, w której spadek potencjału jest równy potencjałowi elektrokinetycznemu; można wtedy założyć, że zmiana prędkości poruszania się cieczy zachodzi w granicach tej odległości d. Po stronie ścianki prędkość przepływu cieczy jest równa zeru, a po stronie roztworu prędkość ta osiąga wartość stałą, równą prędkości przepływu całej poruszającej się cieczy u. Jeżeli założy się, że gradient prędkości w warstwie podwójnej jest stały, to wynosi on $\frac{u}{d}$. Wynika stąd, że siła tarcia równa iloczynowi gradientu prędkości i współczynnika lepkości cieczy η jest równa $\frac{\eta u}{d}$. Siła elektryczna powodująca elektroosmozę jest równa $V\sigma$, gdzie V oznacza gradient przyłożonego potencjału, a σ, jak i poprzednio — gęstość naboju elektrycznego na 1 cm^2 powierzchni granicznej, wzdłuż której zachodzi ruch; w stanie stacjonarnym więc

$$\frac{\eta u}{d} = V\sigma .$$

* Podany tu pogląd o zależności pojemności od znaku różnicy potencjałów, co odpowiada zależności grubości części warstwy podwójnej przylegającej bezpośrednio do elektrody od znaku jej naboju, nie wynika z teorii Sterna, lecz z doświadczenia. Zgodnie z teorią Sterna pojemność tej części warstwy podwójnej nie zależy od potencjału. Badania przeprowadzone głównie w ZSRR wykazały, że w zakresie potencjałów odpowiadających dodatniemu nabojowi powierzchni, pojemność jest 2—3 razy większa niż w zakresie odpowiadającym nabojom ujemnym. Tę niezgodność z teorią wyjaśnia deformacja anionów w podwójnej warstwie w przypadku dodatnio naładowanej powierzchni metalu. W roztworach rozcieńczonych (poniżej 0,1n) przy potencjale zerowego naboju powierzchni warstwa podwójna ma budowę najbardziej „dyfuzyjną", zatem jej efektywna grubość jest duża. Przypuszczenie to, oparte na teorii warstwy podwójnej, było potwierdzone doświadczalnie (przyp. red. wydania rosyjskiego).

Po podstawieniu wartości d z równania (1) lub (10) otrzymamy następujące wyrażenie:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{DV}. \tag{11}$$

Jeżeli gradient potencjału V jest równy jedności, tj. jednostce elektrostatycznej potencjału na 1 cm, to powstająca przy tym stała prędkość oznaczona przez u_0 nazywa się *ruchliwością elektroosmotyczną* i określa się wyrażeniem

$$u_0 = \frac{\zeta D}{4\pi\eta}. \tag{12}$$

Objętość v cieczy, przepływającej podczas elektroosmozy przez pory przepony w ciągu 1 sek, jest równa qu, gdzie q oznacza całkowitą powierzchnię przekroju poprzecznego wszystkich porów przepony, pod warunkiem, że można pominąć grubość warstwy podwójnej wobec średnicy porów. Wstawiając do równania (11) $\frac{v}{q}$ zamiast u otrzymamy

$$\zeta = \frac{4\pi\eta v}{qDV}$$

lub

$$v = \frac{\zeta q DV}{4\pi\eta}. \tag{13}$$

Jeżeli elektroosmoza zachodzi w pojedynczej kapilarze, to $q = \pi r^2$, gdzie r — średnica kapilary. W tym przypadku równanie (13) przybierze postać

$$v = \frac{\zeta r^2 DV}{4\eta}. \tag{14}$$

Jeżeli cała ciecz znajduje się z jednej strony przepony, to powstaje dodatkowe ciśnienie hydrostatyczne, które może zrównoważyć ruch elektroosmotyczny. Najprostszym przypadkiem jest elektroosmoza przez jedną kapilarę, ponieważ można tu zastosować równania Poiseuille'a dla ruchu cieczy lepkich. Jeżeli v oznacza objętość cieczy o lepkości η, przepływającej w ciągu 1 sekundy przez kapilarę o długości l i promieniu r pod wpływem różnicy ciśnień P, to

$$v = \frac{\pi r^4 P}{8\eta l}. \tag{15}$$

Jeżeli tę wartość v podstawimy do równania (14), otrzymamy

$$P = \frac{2\zeta DVl}{\pi r^2} = \frac{2\zeta DVl}{q}, \tag{16}$$

gdzie P oznacza maksymalną różnicę ciśnień między końcami kapilary, powstałą wskutek elektroosmozy, a q — przekrój poprzeczny kapilary. Jak już podano, przeponę można traktować jako zbiór kapilar i jeżeli efektywna powierzchnia przekroju poprzecznego jednej kapilary przepony jest równa q*, to równanie (16) można stosować i do przepony. Ponieważ V jest to gradient potencjału, a l — długość kapilary, więc Vl można zastąpić przez E, to jest wielkością przyłożonej różnicy potencjałów, pod warunkiem, że elektrody znajdują się blisko zakończeń kapilary lub obu stron przepony. Równanie (16) przybierze więc postać

$$P = \frac{2\zeta DE}{q}. \tag{17}$$

Dla danej rurki lub przepony q jest wielkością stałą i różnica ciśnień P, powstająca w wyniku elektroosmozy, powinna być proporcjonalna do przyłożonej różnicy potencjałów E i nie powinna zależeć od długości rurki lub rozmiarów przepony, co również stwierdzono doświadczalnie [8].

Dla oznaczenia potencjału ζ równanie (17) można napisać w następującej postaci:

$$\zeta = \frac{Pq}{2DE} = \frac{P\pi r^2}{2DE}. \tag{18}$$

W równaniu tym ciśnienie P wyrażono w dynach na 1 cm^2, q — w cm^2, ζ i E — w bezwzględnych jednostkach potencjału. Jeżeli ζ i E wyrazimy w woltach, to zgodnie z tablicą 1 otrzymamy

$$\zeta = \frac{P\pi r^2}{2DE} \cdot 9 \cdot 10^4 \text{ V}.$$

Jeżeli ciśnienie wyrazimy w atmosferach, to

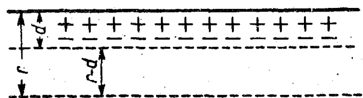
$$\zeta = \frac{P\pi r^2}{2DE} \cdot 9 \cdot 1{,}013 \cdot 10^{10} \text{ V}.$$

Na podstawie badania elektroosmozy wody przez szklaną kapilarę o promieniu 0,037 cm stwierdzono, że stosunek $\frac{P}{E}$ wynosi $2 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Atm}}{\text{V}}$.

* Poprawiono opis znajdujący się w oryginale; gdyby wszystkie kapilary w przeponie miały jednakowy przekrój, to q byłoby po prostu równe przekrojowi dowolnej kapilary (przyp. red. wydania rosyjskiego).

Jeśli przyjąć, że stała dielektryczna ośrodka wewnątrz warstwy podwójnej wynosi 80, to potencjał ζ na granicy szkło-woda wynosi $-0{,}049$ V.

Potencjał przepływu. Prędkość cieczy płynącej przez kapilarę zmienia się z odległością x od środka kapilary i zgodnie ze wzorem Poiseuille'a jest równa $\frac{P(r^2-x^2)}{4\eta l}$, gdzie r oznacza promień, a l — długość kapilary. Ruchoma część warstwy podwójnej znajduje się w odległości $r-d$ od środka (rys. 123) i prędkość jej poruszania się (u) jest równa



123. Obliczanie potencjału przepływu.

$$u = \frac{P[r^2-(r-d)^2]}{4\eta l};$$

jeżeli można pominąć d^2 w porównaniu z $2rd$, tj. jeżeli grubość warstwy podwójnej jest mała wobec średnicy kapilary, otrzymamy następujące równanie:

$$u = \frac{Prd}{2\eta l}. \tag{19}$$

Jeżeli spowodować ruch jednej części warstwy podwójnej względem drugiej, jak to się robi w pomiarach potencjału przepływu, to natężenie I powstającego przy tym prądu stanie się równe

$$I = 2\pi r u \sigma,$$

ponieważ $2\pi r u$ jest wielkością powierzchni warstwy podwójnej, przechodzącej przez przekrój poprzeczny kapilary w jednostce czasu, a σ — nabojem elektrycznym na 1 cm^2. Podstawiając wartość u z równania (19) otrzymamy

$$I = \frac{P\pi r^2 \sigma d}{\eta l}.$$

Jeżeli przez $\varkappa_c$ oznaczymy przewodnictwo właściwe cieczy* płynącej przez kapilarę, to opór cieczy w kapilarze R jest równy $\frac{l}{\pi r^2 \varkappa_c}$, ponieważ l jest to długość kapilary, a πr^2 — powierzchnia przekroju poprzecznego. Oznaczając przez S potencjał przepływu, powstający wskutek ruchu cieczy, otrzymuje się zgodnie z prawem Ohma

$$S = IR = \frac{P\pi r^2 \sigma d}{\eta l} \cdot \frac{l}{\pi r^2 \varkappa_c} = \frac{P\sigma d}{\eta \varkappa_c} \tag{20}$$

* Dla uniknięcia pomyłek przewodnictwo właściwe oznaczono przez $\varkappa_c$ w odróżnieniu od $\varkappa$ — odwrotności grubości warstwy podwójnej lub chmury jonowej.

albo po podstawieniu wartości σ z równania (1) lub (10)

$$S = \frac{\zeta DP}{4\pi\eta\varkappa_c}. \tag{21}$$

Zgodnie z równaniami (20) i (21) dla danej kapilary lub przepony w danym roztworze potencjał przepływu jest proporcjonalny do ciśnienia P. Wniosek ten potwierdziły doświadczenia wykonywane w szklanych kapilarach i przeponach z celulozy w wodzie i w roztworach wodnych [9].

Jeżeli znane jest przewodnictwo właściwe cieczy, to można wykorzystać wyniki pomiarów potencjału przepływu do oznaczenia potencjału ζ za pomocą równania (21). Ogólnie biorąc, wartości znalezione w ten sposób wykazują dobrą zgodność z wartościami oznaczonymi za pomocą elektroosmozy i innych metod; stosując jednak przepony o drobnych porach otrzymuje się wyniki błędne. Spowodowane jest to faktem, że w porach przepony wskutek działania sił elektroosmotycznych przewodnictwo roztworu, szczególnie w przypadku dużego rozcieńczenia, może różnić się znacznie od przewodnictwa w całej objętości [10]*.

Elektroforeza. Wyprowadzając równanie (12), wyrażające ruchliwość elektroosmotyczną przy gradiencie potencjału równym jedności, przyjęto założenie, że ciecz poruszająca się znajduje się w kapilarze. Innymi słowy, rozpatrywany układ był równoznaczny z cylindrem wypełnionym poruszającą się cieczą, otoczoną stałą ścianką. Jeżeli zamienić miejscami położenie cieczy i ścianki, to nie wpłynie to na sposób wyprowadzenia równania (12); można zatem przyjąć, że określa ono prędkość ruchu stałej cząstki o kształcie cylindra w cieczy pod działaniem przyłożonego pola elektrycznego o gradiencie potencjału równym jedności. Wielkość ta

---

* Jeszcze Smoluchowski w 1903 r. zwrócił uwagę na to, że w przeponie, kapilarze lub w układzie koloidalnym roztwór elektrolitu powinien się zachowywać, jak gdyby przewodnictwo jego było większe od przewodnictwa oznaczonego w normalny sposób w tym samym elektrolicie bez granicy dwu faz. Jak już dziś wiadomo, fizyczna przyczyna tego zjawiska polega po pierwsze na tym, że w przypadku specyficznej adsorpcji elektrolitu na powierzchni podczas powstania warstwy podwójnej całkowita liczba jonów, przenoszących elektryczność w kapilarze, różni się od ich liczby w tej samej objętości cieczy na zewnątrz kapilary i po drugie na tym, że podczas przepływu prądu przez przeponę porusza się roztwór sam, przy czym razem z cieczą płyną naboje ruchomej części warstwy podwójnej; jest to równoznaczne z dodatkowym przepływem prądu elektrycznego.

Na podstawie tych spostrzeżeń rozwinięto współczesną teorię elektroosmozy i elektroforezy [И. И. Жуков, А. А. Крюков, Труды юбилейной научной сессии ЛГУ, стр. 93, 1946] (przyp. red. wydania rosyjskiego).

nosi nazwę *ruchliwości elektroforetycznej* (u_e) cząstki. W przypadku cząstki cylindrycznej

$$u_e = \frac{\zeta D}{4\pi\eta}. \tag{22}$$

Chociaż założono, że cząstka jest stała, równanie (22) stosuje się do dowolnej cząstki — stałej, ciekłej lub gazowej, zawieszonej w cieczy*.

Wiele dyskutowano na temat zastosowania równania (22) do cząstek o różnym kształcie. Według Smoluchowskiego (1903) równanie prędkości elektroforetycznej nie powinno zależeć od kształtu poruszającej się cząstki. Debye i Hückel natomiast wykazali [11], że jeżeli grubość warstwy podwójnej, tj. $\frac{1}{\varkappa}$, jest duża w porównaniu z promieniem cząstki (dla bardzo małych kulistych cząstek), to prędkość elektroforezy można wyrazić następującym równaniem**:

$$u_e = \frac{\zeta D}{6\pi\eta}. \tag{23}$$

Równanie to różni się od podanego poprzednio tym, że zamiast 4π w mianowniku występuje 6π; jest ono analogiczne do równania otrzymanego dla tzw. efektu elektroforetycznego w przypadku zwykłego przewodnictwa jonowego. Zgodnie z równaniem (29) na str. 112 efekt ten jest równy $-\frac{\varepsilon z\varkappa}{6\pi\eta}$, gdy gradient potencjału wynosi jednostkę elektrostatyczną

* Jak wykazały nowe prace radzieckich badaczy, w przypadku ciekłych przewodzących cząstek twierdzenie to nie odpowiada rzeczywistości. Ruchliwość cząstek ciekłych jest równa ruchliwości cząstek stałych jedynie w szczególnym przypadku, gdy wskutek adsorpcji substancji powierzchniowo-czynnych powierzchnia staje się nieruchoma, co upodabnia cząstkę ciekłą do stałej. Wskutek występowania w roztworze spadku potencjału powstają różnice napięcia powierzchniowego w poszczególnych punktach powierzchni cząstki; wywołuje to w ciekłej cząstce o przewodnictwie metalicznym ruchy kuliste, które zwiększają jej prędkość ruchu w polu setki tysięcy razy w porównaniu z prędkościami elektroforetycznymi. [А. Н. Фрумкин, Новые электрокапиллярные явления, в книге: Юбилейная сессия АН СССР, т. 2, *Изд. АН СССР*, М.-Л. 1947] (przyp. red. wydania rosyjskiego).

** Zgodnie z prawem Stokesa $f = 6\pi\eta r u$, gdzie u oznacza prędkość stałą, którą osiąga cząstka o promieniu r pod działaniem siły f. Jeżeli cząstka niesie nabój Q i porusza się w polu, w którym istnieje gradient potencjału równy jedności, to $f = Q$, a u jest równe ruchliwości u_e. Zatem $Q = 6\pi\eta r u_e$. Potencjał w odległości r od naboju Q jest równy $\frac{Q}{Dr}$ i jeżeli przyjąć go za równy ζ, to otrzyma się wprost równanie (23).

potencjału na 1 cm. Ponieważ εz jest nabojem jednego jonu, więc potencjał ψ w odległości $\frac{1}{\varkappa}$ jest równy $\frac{\varepsilon z \varkappa}{D}$ i wielkość składowej prędkości ruchu jonu, powodowanej elektroforezą, można wyrazić w następujący sposób: $-\frac{\psi D}{6\pi\eta}$. Dla stosunkowo dużej cząstki ψ można zastąpić przez ζ; wtedy otrzymuje się równanie (23).

Rozważanie Debye'a i Hückela opiera się na założeniu, że pole elektryczne jest wszędzie jednakowe oraz na tym, że wszystkie cząstki o kształcie kulistym mogą się poruszać w danym kierunku z jednakową prędkością. Jednakże obecność cząstki musi naruszać jednorodność pola i strumieni hydrodynamicznych. Zatem wyniki wnioskowania Debye'a i Hückela będą słuszne jedynie w tym przypadku, gdy cząstki są bardzo małe w porównaniu z grubością warstwy podwójnej. Ponieważ wielkość $\frac{1}{\varkappa}$ rośnie z rozcieńczeniem, więc równanie (23) powinno się stosować do małych cząstek w roztworach o dużym rozcieńczeniu. Dla stosunkowo dużych cząstek H e n r y [12] wyprowadził równanie zmodyfikowane

$$u_e = \frac{\zeta D}{6\pi\eta} \cdot \frac{3\varkappa_c}{2\varkappa_c + \varkappa_c'}, \qquad (24)$$

gdzie $\varkappa_c$ i $\varkappa_c'$ oznaczają odpowiednio przewodnictwa właściwe cieczy i cząstki. Jeżeli cząstka jest nieprzewodnikiem, to równanie powyższe przechodzi w (22), przy czym taki sam wynik otrzymuje się dla cząstki cylindrycznej o osi zgodnej z kierunkiem pola elektrycznego. Jeżeli cząstka porusza się w ten sposób, że oś jej jest prostopadła do linii sił pola, to w równaniu (22) 4π należy zastąpić przez 8π.

W związku z trudnościami napotykanymi przy teoretycznym wyprowadzaniu zależności między ruchliwością elektroforetyczną i kształtem cząstki, próbowano problem ten rozwiązać eksperymentalnie. Niestety, otrzymane w ten sposób wyniki również nie są zupełnie pewne. A b r a m s o n badał ruch kulisty cząstek różnych olejów oraz igieł azbestu i kwasu m-aminobenzoesowego, pokrytych jednakowym białkiem, np. żelatyną lub albuminą białka kurzego. Otrzymane przez niego wyniki świadczą o tym, że jeżeli powierzchnia ruchomej cząstki jest całkowicie pokryta białkiem, to ruchliwość elektroforetyczna nie zależy od kształtu tej cząstki [13].

Inny sposób sprawdzenia stosowalności równań (22) i (23) w przypadku cząstek kulistych polega na porównaniu ruchliwości elektroosmotycznej u_0 z ruchliwością elektroforetyczną u_e. Można to przeprowadzić w mi-

kronaczyniu do elektroforezy (patrz str. 634), wykonanym z tej samej substancji, co i cząstki zawieszone w cieczy, np. z kwarcu lub szkła. Jeżeli równanie (22) jest prawdziwe, to z równania (12) wynika, że $\frac{u_e}{u_0} = 1$, jeżeli natomiast prawdziwe jest równanie (23), to stosunek ten powinien wynosi 1,5. Doświadczenia z cząstkami pokrytymi zaadsorbowanym białkiem, w celu otrzymania powierzchni o jednakowych własnościach, wykazują, że stosunek $\frac{u_e}{u_0}$ jest w przybliżeniu równy jedności, co odpowiada równaniu (22). Wniosek ten podają w wątpliwość White, Urban i Monaghan [14], którzy uważają, że niezależność ruchliwości elektroforetycznej od kształtu cząstek oraz fakt, że iloraz $\frac{u_e}{u_0}$ jest bliski jedności można objaśnić stosunkowo wysokim stężeniem elektrolitu, używanego w tych doświadczeniach. Stwierdzono, że jeżeli stężenie elektrolitu jest mniejsze niż 0,001m, to stosunek ruchliwości elektroforetycznej do elektroosmotycznej nie równa się jedności. Jednakże wyniki innych badań przeczą temu wnioskowi i sytuacja na tym odcinku jest niezbyt pewna. Można przypuszczalnie uważać, że równanie (22) stosuje się z wystarczającą dokładnością do cząstek o rozmaitym kształcie [15].

Oznaczanie potencjału zeta. Mierząc prędkość elektroforezy poruszającej się cząstki za pomocą jednej z metod, które zostaną opisane dalej, i korzystając z równania (22) można oznaczyć wielkość potencjału ζ. Wielkość u_e w tym równaniu dotyczy gradientu potencjału, równego jednostce elektrostatycznej potencjału, tj. 300 V/cm; ζ wyraża się więc również w jednostkach elektrostatycznych. Jeżeli zatem odnieść ruchliwość elektroforetyczną do gradientu potencjału, równego 1 $\frac{\text{V}}{\text{cm}}$, a potencjał ζ wyrażać w woltach, to równanie (22) należy napisać w postaci

$$u_e = \frac{\zeta D}{4\pi\eta} \cdot \frac{1}{9} \cdot 10^{-4},$$

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u_e}{D} \cdot 9 \cdot 10^4 \text{ V}. \qquad (25)$$

Ruchliwość elektroforetyczna małych cząstek koloidalnych oraz większych cząstek kwarcu, kropel oleju i pęcherzyków powietrza w wodzie zawsze wynosi około 2 do $4 \cdot 10^{-4}$ $\frac{\text{cm}}{\text{sek}}$. Zatem zgodnie z równaniem (25) (w wodzie η = 0,01 poise'a i D w przybliżeniu równe 80) wielkość potencjału zeta leży między 0,03 i 0,06 wolta.

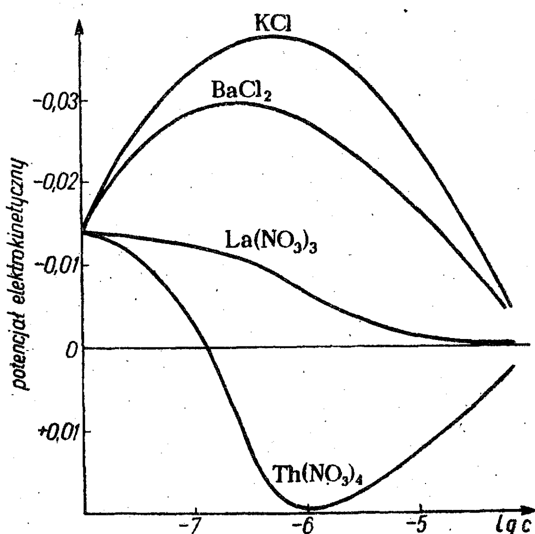
Należy zwrócić uwagę, że ruchliwość zwykłego jonu w normalnej temperaturze przy gradiencie potencjału $1 \frac{V}{cm}$ jest równa około $6 \cdot 10^{-4} \frac{cm}{sek}$ (por. str. 77), tak że zawieszone cząstki poruszają się z prędkością porównywalną z prędkością jonów elektrolitów. Jednakże przewodnictwo roztworu koloidalnego, np. zawiesiny, jest bardzo małe, ponieważ ilość cząstek przenoszących prąd w roztworze koloidalnym jest bardzo mała w porównaniu z roztworem elektrolitu o znacznym stężeniu.

Wpływ jonów na zjawiska elektrokinetyczne. Wpływ elektrolitów na zjawiska elektrokinetyczne można najłatwiej scharakteryzować zmianami potencjału zeta. Pomiary elektroforezy, elektroosmozy i potencjałów przepływu prowadzą na ogół do jednakowych wyników. Ogólnie biorąc, potencjał zeta staje się bardziej dodatni w roztworach kwaśnych, tj. w obecności jonów wodorowych, a bardziej ujemny w roztworach alkalicznych, tj. w obecności jonów wodorotlenowych. Zachowując stałe pH roztworu można zauważyć, jak wpływa dodatek soli na potencjał elektrokinetyczny. Największy wpływ wywierają jony mające nabój o znaku przeciwnym niż faza stała. Im wyższa wartościowość tych jonów, tym silniejszy ich wpływ na zjawiska elektrokinetyczne. Jony mające ten sam znak naboju, co powierzchnia fazy stałej, wykazują stosunkowo słabe działanie.

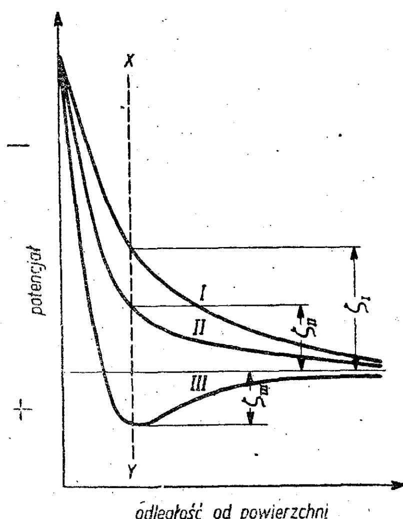
Rysunek 124 ilustruje wyniki obliczeń potencjału elektrokinetycznego z równania (21) na podstawie pomiarów potencjału przepływu w szklanej kapilarze w obecności różnych elektrolitów [16]. Potencjał zeta, jak widać, wyraźnie zależy od natury badanego elektrolitu. W czystej wodzie potencjał zeta na granicy szkła i wody jest ujemny, tj. szkło jest naładowane ujemnie w stosunku do wody. Po dodaniu chlorku potasowego lub barowego z początku następuje wzrost ujemnego naboju szkła, prawdopodobnie wskutek wpływu jonów chlorowych. W miarę zwiększania stężenia tych elektrolitów potencjał zeta osiąga wartość maksymalną, a następnie maleje. Istotny wpływ wykazują więc jony o znaku przeciwnym niż szkło. Jeżeli w roztworze znajdują się jony dodatnie wysokowartościowe, np. La^{+++} lub Th^{++++}, to wywierają one tak duży wpływ, że w porównaniu z nimi nie występuje działanie anionów. W obecności azotanu torowego o dużym stężeniu potencjał zeta jest początkowo dodatni, a następnie stopniowo przesuwa się do wartości ujemnych prawdopodobnie wskutek wpływu jonu ujemnego.

Wpływ jonów na zjawiska elektrokinetyczne można łatwo wyjaśnić za pomocą teorii podwójnej warstwy Sterna. Nie ulegająca jonizacji substancja, np. węglik krzemu, celuloza, siarka i węgiel wskutek zetknięcia z wodą ładują się ujemnie i dodatek małych ilości jedno-jednowartościo-

wych elektrolitów powoduje wzrost tego naboju. Przypuszczalnie w tych przypadkach wartość ujemna potencjału zeta jest powodowana silnym wiązaniem jonów wodorotlenowych wody i prawdopodobnie również anionów elektrolitu z powierzchnią fazy stałej. Równoważna ilość jonów do-



124. Potencjał ζ w obecności soli.



125. Interpretacja wpływu jonów na potencjał ζ.

datnich (niektóre z nich znajdują się w części warstwy podwójnej położonej przy elektrodzie, a reszta w części dyfuzyjnej) znajduje się w roztworze. Gradient potencjału między powierzchnią fazy stałej i fazą ciekłą (woda lub rozcieńczony roztwór elektrolitu) wyobraża schematycznie rysunek 125,I. W miarę zwiększania stężenia elektrolitu kationy skupiają się od strony roztworu w części warstwy położonej tuż przy elektrodzie, a mianowicie w pobliżu linii *XY*, przedstawionej na rysunku. W miarę powiększania gęstości naboju dodatniego przy *XY* potencjał zeta staje się mniej ujemny, co pokazano na rysunku 125,II. Jeżeli stężenie jonów dodatnich jest duże i jony te mają wysoką wartościowość, to znak potencjału elektrokinetycznego może w pewnych przypadkach ulec zmianie na przeciwny (rys. 125,III)*.

Jeżeli substancja stała może ulegać jonizacji, to o znaku i wartości potencjału zeta może decydować jonizacja tego typu. Tak np. krzemionka, kwas wolframowy i cynowy, kwaśne barwniki, mydła i szkło przy zetknięciu z wodą ładują się ujemnie, ponieważ niewielkie kationy, a miano-

* Jest to tzw. przeładowanie powierzchni, związane zazwyczaj ze specyficzną adsorpcją jonów (przyp. red. wydania rosyjskiego).

wicie jony wodorowe i jony metali alkalicznych, mają tendencję przechodzenia do roztworu, natomiast pozostałe duże aniony zespolone wchodzą w skład dodatnio naładowanej okładki na powierzchni fazy stałej. Z drugiej strony, wodorotlenek glinowy i inne zasadowe wodorotlenki oraz barwniki zasadowe, które mogą pobierać protony z roztworu, są przykładami substancji stałych o naboju dodatnim. Wpływ jonów wodorowych i wodorotlenowych na potencjał zeta tych substancji, jak również na potencjał zeta substancji amfoterycznych, np. białek, można wyjaśnić z punktu widzenia zwykłej równowagi kwasowo-zasadowej. Obecność innych jonów wpływa na potencjał zeta wskutek zmiany naboju tej części przylegającej do elektrody warstwy podwójnej, która zwrócona jest do roztworu, jak objaśniono wyżej*.

Wykreślając gradient potencjału na rysunku 125 przyjęto założenie, że niezależnie od zmian stężenia i natury elektrolitu efektywna grubość warstwy podwójnej jest stała. Jednakże grubość dyfuzyjnej części warstwy podwójnej maleje ze wzrostem stężenia jonów w roztworze, szczególnie w przypadku obecności jonów o wysokiej wartościowości. Na str. 620 wykazano, że efektywną grubość warstwy podwójnej można uważać za równoważną odwrotności $\varkappa$, którą określa równanie (18) na str. 108. Wiadomo, że wielkość $\frac{1}{\varkappa}$ jest odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z siły jonowej, a więc jest ona tym mniejsza, im większe jest stężenie jonów i im wyższa ich wartościowość. Jak wynika z równań (1) i (10), spadek gęstości naboju na powierzchni σ albo grubości podwójnej warstwy dyfuzyjnej d prowadzi do spadku potencjału zeta. Dlatego wartość potencjału zeta może się zmieniać wskutek zmiany efektywnej grubości warstwy podwójnej, chociaż zawsze jest możliwa również i zmiana gęstości naboju.

Obecność jonów o wysokiej wartościowości, o wspólnym znaku naboju z nabojem powierzchni fazy stałej wywołuje wzrost gęstości naboju, któremu musi towarzyszyć wzrost potencjału zeta. Jednakże ze względu na malejącą równocześnie grubość warstwy podwójnej potencjał może ma-

---

* Mimo że teoria warstwy podwójnej przewidziała związek między nabojem powierzchni i potencjałem termodynamicznym i elektrokinetycznym, związek ten nie mógł być doświadczalnie stwierdzony na przykładach substancji stałych i nie przewodzących, wspomnianych w tekście. Sprawdzenie takie okazało się możliwe w układach metalicznych. Przeprowadzono doświadczenia z zolami metali (platyny) oraz z elektrodą z cienkiego drutu platynowego, poruszającą się w polu elektrycznym w roztworze. Doświadczenia te potwierdziły istnienie ścisłego związku między potencjałem elektrody i potencjałem zeta [А. Н. Фрумкин, *Советская наука* № **3**, 37 (1941); *Изв. АН СССР, сер. хим.* № **1**, 3 (1940); Н. А. Бах, Н. А. Балашова, *ЖФХ* **7**, 43 (1936); **10**, 575 (1937)] (przyp. red. wydania rosyjskiego).

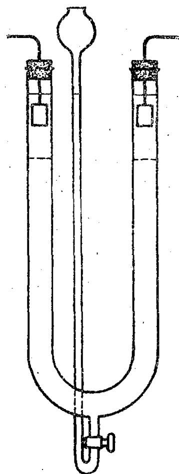
leć, jak to można zauważyć w pewnych przypadkach. Jeżeli stężenie takich jonów w fazie ciekłej jest dostatecznie duże, to grubość warstwy podwójnej może spaść do zera i powstanie nowa warstwa podwójna z okładkami mającymi naboje znaku przeciwnego. Jeżeli nawet nie dochodzi do zupełnego zaniku warstwy podwójnej, to staje się ona tak cienka, że przy dużym stężeniu jonów potencjał zeta może być mały. Wykazuje to zgodność z doświadczeniem (patrz rys. 125); w obecności stosunkowo dużych ilości elektrolitu potencjał zeta dąży do zera. Niektórzy autorzy uważają w ogóle za niepotrzebne wprowadzanie hipotezy potencjału zeta [17].

Pomiary elektroforezy. M e t o d a m i k r o s k o p o w a. W metodzie tej badany roztwór koloidalny lub zawiesinę umieszcza się w specjalnym mikronaczyniu do elektroforezy, umocowanym na stoliku mikroskopu [18]. Zazwyczaj używa się małych, płaskich naczyń o prostokątnym przekroju, z obustronnie wtopionymi elektrodami. Elektrody te łączy się ze źródłem SEM i następnie określa się prędkość poruszania dowolnej cząstki za pomocą podziałki na okularze mikroskopu. Gradient potencjału określa się z wielkości natężenia prądu i oporu roztworu między elektrodami, znając odległość elektrod. Ponieważ zawieszone cząstki stopniowo sedymentują, więc do badania elektroforezy skonstruowano naczynie pionowe, a wpływ siły ciążenia na pomiar eliminuje się przez obserwację ruchu cząstki w polu przyłożonym najpierw w jednym kierunku, a następnie — w przeciwnym. Do badania elektroforezy stosuje się również naczynia o kształcie walca ze względu na łatwość wykonania ich i przemywania. Jednakże krzywizna ścianek utrudnia dokładną obserwację ruchu poruszających się cząstek.

Wyniki pomiarów metodą mikroskopową wykazują, że ruchliwość elektroforetyczna cząstek ulega zmianom w zależności od odległości między cząstką a ścianami naczynia. Cząstki znajdujące się w pobliżu ścianki poruszają się w kierunku przeciwnym niż w środku naczynia. Zawsze obserwuje się wzrost prędkości cząstek w miarę zbliżania się do środka naczynia. Zjawisko to jest spowodowane elektroosmotycznym ruchem cieczy przy ściankach naczynia i przepływem cieczy w kierunku przeciwnym w środku naczynia (patrz str. 624). Dla oznaczenia rzeczywistej prędkości elektroforetycznej cząstek zawieszonych w cieczy należy obserwować ich ruch w odległości od ścianki, równej około $\frac{1}{5}$ długości naczynia. W celu otrzymania dokładniejszych wyników należy wykonać szereg pomiarów w różnych odległościach od ścianki naczynia i wprowadzić poprawkę uwzględniającą prędkość elektroosmotycznego ruchu cieczy [19].

Różnica algebraiczna między poprawioną prędkością elektroforetyczną i prędkością cząstek w pobliżu ścianki jest równa ruchliwości elektroosmotycznej w danym naczyniu. Jeżeli roztwór zawiera białko zaadsorbowane na powierzchni ścianek naczynia i na cząstkach, to w tym samym doświadczeniu można porównywać ruchliwość elektroforetyczną i elektroosmotyczną.

M e t o d y   m a k r o s k o p o w e. Mimo że metoda mikroskopowa ma pewne zalety ze względu na swą prostotę, szybkość pomiaru oraz możność otrzymania danych, świadczących o kształcie, wielkości i orientacji cząstek, w ostatnich latach dużą uwagę zwracano na metodę makroskopową, szczególnie ze względu na opracowanie przez Tiseliusa bardzo wygodnego przyrządu do pomiarów. Metodę makroskopową stosowano przez wiele lat do przybliżonych badań elektroforezy; najprostszą postać przyrządu ilustruje rysunek 126. Dolna część U-rurki zawiera badaną zawiesinę lub roztwór koloidalny; nad nim w obu ramionach rurki znajduje się czysty rozpuszczalnik, w którym umieszcza się elektrody. Po przyłożeniu do obu elektrod pewnego napięcia granica między rozpuszczalnikiem a zawiesiną zaczyna się poruszać z prędkością, równą prędkości elektroforezy cząstek. Jeżeli zawiesina jest zabarwiona, można bezpośrednio mierzyć prędkość poruszania granicy. Znając gradient potencjału można obliczyć średnią ruchliwość elektroforetyczną cząstek. Jeżeli granicy nie można obserwować bezpośrednio, to niekiedy można ją uczynić widoczną przez dodanie składników fluoryzujących w świetle ultrafioletowym; w takim przypadku naczynie musi być wykonane z kwarcu [20].


126. Przyrząd do badania elektroforezy.

Opisana metoda ruchomej granicy ma szereg wad; jedną z podstawowych jest nietrwałość wyraźnej granicy rozdziału. Przy oznaczaniu liczb przenoszenia metodą ruchomej granicy, dzięki automatycznemu spełnianiu warunków, koniecznych do zachowania wyraźnej granicy między roztworami (por. str. 146), można w znacznym stopniu usunąć działanie dyfuzji, naruszającej tę granicę. Jednak przy badaniu ruchu zawieszonych cząstek widoczna granica nie odtwarza się samorzutnie.

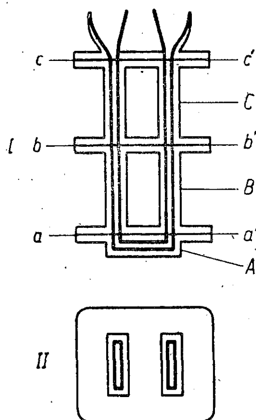
Główne wady metody makroskopowej zostały usunięte w przyrządzie Tiseliusa. Ważną zaletą tego przyrządu jest stosowanie w całym naczyniu tej samej cieczy, zazwyczaj mieszaniny buforowej, co pozwala cząstkom mimo ruchu granicy pozostawać w tym samym roztworze. Oprócz tego w przyrządzie tym stosuje się rurki o prostokątnym prze-

kroju, a roztwór utrzymuje w temperaturze około 3°C, odpowiadającej maksymalnej gęstości cieczy buforowej. Podczas przepływu prądu elektrycznego przez ciecz w rurce wydziela się ciepło i dzięki przewodnictwu cieplnemu ciecz traci więcej ciepła przy ściankach niż w środku. W wyniku tego roztwór ma wyższą temperaturę w środku niż przy ściankach i różnica gęstości powoduje powstanie w temperaturze pokojowej prądów konwekcyjnych, naruszających ostrą granicę między roztworami. Rurki o prostokątnym przekroju poprzecznym mają większą powierzchnię ścianek niż rurki okrągłe, co ułatwia odprowadzanie ciepła do otoczenia. Utrzymanie w roztworze temperatury nieco niższej niż 4°C, przy której gęstość cieczy zmienia się bardzo nieznacznie podczas zmian temperatury, prowadzi do znacznego zmniejszenia konwekcji. Dzięki tym udoskonaleniom i dzięki urządzeniom do otrzymania ostrej granicy na początku doświadczenia, metoda makroskopowa ma dużą przydatność do badania elektroforezy i do stosowania jej do rozdziału cząstek, poruszających się z różnymi prędkościami.

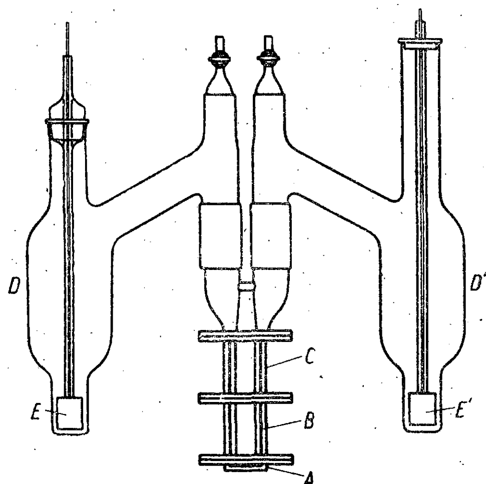
Przyrząd Tiseliusa. U-rurka przyrządu Tiseliusa, przedstawiona w przekroju i w rzucie na płaszczyznę poziomą na rysunku 127, składa się z szeregu części, które mogą się przesuwać względem siebie w kierunku poziomym wzdłuż płaszczyzny *aa'*, *bb'* i *cc'*. Dla ułatwienia przesuwania i zabezpieczenia przed wypływem cieczy smaruje się płaszczyzny styku poszczególnych części. Kanał prowadzący przez środek U-rurki, narysowany grubszymi liniami, ma przekrój prostokątny o wymiarach 3 × 25 mm. W celu utworzenia granicy, której ruch podlega badaniu, kanały w częściach *A* i *B* napełnia się cieczą badaną, aż do poziomu *bb'*. Następnie część *C* przesuwa się w bok za pomocą małej pompki pneumatycznej (stosowanej przez Tiseliusa [21]) lub za pomocą specjalnego urządzenia, które używane jest w modyfikacji tego przyrządu, skonstruowanej przez Longswortha i MacInnesa [22]. Nadmiar cieczy w *C* usuwa się pipetą, kanał przemywa i wypełnia czystą cieczą buforową, a następnie część *C* wsuwa z powrotem do położenia wyjściowego, otrzymując w ten sposób wyraźną granicę w *bb'*.

Przed napełnieniem opisaną część przyrządu łączy się z dwoma szerokimi naczyniami *D* i *D'*, w których umieszczone są elektrody (rys. 128). *E* i *E'* są dużymi elektrodami Ag|AgCl, opisanymi w rozdziale VI, przez które może płynąć prąd o znacznym natężeniu. Wąskie elementy naczyń elektrodowych wypełnia się przy elektrodach roztworem chlorku metalu alkalicznego; reszta elementów przyrządu zawiera ten sam roztwór buforowy jako ośrodek, w którym znajduje się zawiesina cząstek białka. Po utworzeniu granicy do elektrod przyłącza się źródło SEM i rozpoczyna elektroforezę.

Do obserwacji ruchu granicy służą dwie metody oparte na zmianie współczynnika załamania światła roztworu. Najczęściej stosowana metoda jest modyfikacją metody „cieniowej" Toeplera. Stosując specjalną przesłonę można obserwować granicę jako pasmo cienia na szklanym ekra-



127. Część aparatu Tiseliusa: *I* — przekrój podłużny, *II* — przekrój poprzeczny.

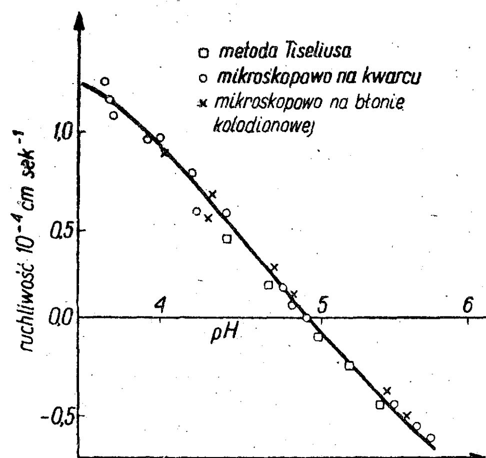


128. Aparat Tiseliusa.

nie lub płycie fotograficznej. Śledząc w ten sposób granicę w różnych okresach czasu można obliczyć prędkość jej poruszania się, a więc i ruchliwość elektroforetyczną. Drugi sposób nosi nazwę metody „skali"; fotografuje się cechowaną podziałkę umieszczoną z tyłu za poruszającą się granicą. Z przesunięcia linii odpowiadających zmianie współczynnika załamania można sądzić w dowolnej chwili o położeniu poruszającej się granicy. Przyrząd potrzebny do zastosowania tej metody jest znacznie prostszy i tańszy od przyrządu do metody „cieniowej", jednak posługiwanie się nim jest dosyć żmudne [23].

Wartości ruchliwości elektroforetycznych otrzymane metodą Tiseliusa wykazują dobrą zgodność z wartościami otrzymanymi w mikroskopowej obserwacji ruchu poszczególnych cząstek [24]. Obie metody stosowano do badania białka surowicy krwi końskiej; otrzymane w ten sposób wyniki dla roztworów o różnych *pH* ilustruje rysunek 129. W tym przypadku stosując metodę mikroskopową obserwacji poszczególnych cząstek, pokrytych białkiem surowicy, otrzymuje się zupełnie identyczne wartości ruchliwości elektroforetycznych, jak i w metodzie Tiseliusa. Należy zauważyć, że tak dobrą zgodność nie zawsze da się osiągnąć. Z rysunku 129

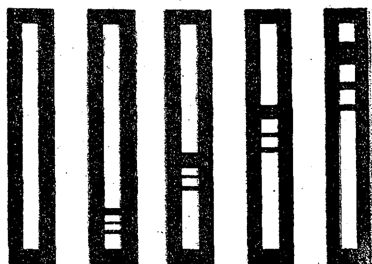
wynika, że ruchliwość białek w stosunkowo kwaśnym roztworze jest dodatnia, tj. w tym roztworze cząstka ta ma nabój dodatni, czego można było oczekiwać ze względu na amfoteryczny charakter białek. Przy *pH* wyższym od 4,9 cząstki są naładowane ujemnie i posuwają się w kierunku przeciwnym do kierunku przyłożonego pola. Przy *pH* = 4,9 cząstki białka nie wykazują ruchliwości elektroforetycznej, a zatem ta wartość *pH* odpowiada punktowi izoelektrycznemu tej substancji (por. str. 503). Pomiar ruchliwości elektroforetycznej w roztworach o różnych wartościach *pH* jest najprostszą metodą oznaczania punktu izoelektrycznego białek i substancji pokrewnych.



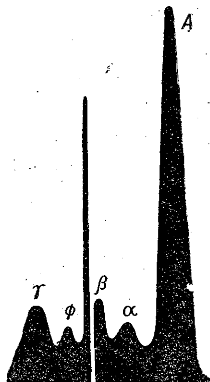
129. Ruchliwość białka surowicy konia.

Rozdzielanie cząstek za pomocą przyrządu Tiseliusa. Jedną z ważniejszych zalet przyrządu Tiseliusa do badania elektroforezy jest możliwość rozdzielenia mieszanin różnych cząstek, jeżeli tylko wykazują one wystarczająco różniące się ruchliwości elektroforetyczne. Metodę rozdzielania cząstek na drodze elektroforezy wykorzystano ostatnimi czasy do badań białek, otrzymanych z rozmaitych materiałów biologicznych. Opracowano szereg metod dla wyjaśnienia, czy dane białko jest homogeniczne, czy też składa się z dwu lub więcej rodzajów białek. Jeżeli wszystkie cząstki są jednakowe, to zawsze powstaje tylko jedna granica i dlatego na „cieniowym" zdjęciu wykonanym w różnych okresach czasu znajduje się tylko jeden prążek zaciemniony. Jeżeli natomiast w rozpuszczalniku znajduje się szereg substancji o różnej ruchliwości elektroforetycznej, to z biegiem czasu powstają dwie lub więcej granic, które poruszają się bez przerwy w określonym porządku (por. str. 156). Taki przypadek powstania szeregu granic przedstawiają zdjęcia reprodukowane na rysunku 130. Zdjęcia te wykonano badając surowicę krwi ludzkiej przy *pH* = = 8,06 w okresach dwudziestominutowych. Najszybciej poruszająca się granica odpowiada albuminie, a dwie następne — α- i β-globulinom. Rzeczywiste ruchliwości elektroforetyczne tych trzech białek surowej krwi ludzkiej są równe odpowiednio 6,0, 4,3 i $2{,}8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}}{\text{sek}}$, gdy gradient potencjału wynosi $1 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$.

Technikę „cieniową" wykorzystuje się również i w drugiej metodzie stanowiącej modyfikację metody poprzedniej. Metoda ta dostarcza danych nie tylko o liczbie białek, mających różną ruchliwość, oraz o ich ruchliwościach elektroforetycznych, lecz również o ich ilościach [25]. Przez odpowiedni dobór przesłon (diafragm) można otrzymać szereg zdjęć ilustrujących zmiany współczynnika załamania dla różnych granic. Przy synchronizacji procesu przełączania przesłony z jednego położenia do drugiego z ruchem płyty fotograficznej po dłuższej elektroforezie otrzy-



130. Zdjęcia „cieniowe" surowicy krwi.



131. Zdjęcia „cieniowe" plazmy krwi.

muje się zdjęcie podobne do przedstawionej na rysunku 131 fotografii, otrzymanej tą metodą dla normalnej plazmy krwi [26]. Wierzchołek oznaczony literą *A* odpowiada granicy dla albuminy, α, γ, β — trzem globulinom, Φ — fibrynogenowi; należy podkreślić, że w tej metodzie osiąga się bardzo szybki rozdział plazmy krwi na pięć białek składowych. Rozmiary powierzchni pod odpowiednimi wierzchołkami są proporcjonalne do ilości poszczególnych badanych substancji. Metoda ta zatem pozwala na przeprowadzenie całkowitej analizy. Należy wziąć pod uwagę, że dwa białka o jednakowej ruchliwości elektroforetycznej powodują powstanie jednej granicy, a zatem i jednego wierzchołka. Substancje takie zachowują się w tej metodzie jak jedna. W takim przypadku udaje się niekiedy spowodować ich rozdział przez zmianę *pH* układu, zwłaszcza, jeżeli oba białka mają różne punkty izoelektryczne. Jednakże zmiana *pH* może spowodować takie zmiany w badanym układzie biologicznym, że wnioski wyprowadzone na podstawie badań elektroforezy mogą być błędne.

Jedną z podstawowych trudności przy opracowaniu wyników otrzymanych za pomocą przyrządu Tiseliusa jest pojawianie się anormalnych granic; jako przykład może służyć ostry wierzchołek w pobliżu środka

zdjęcia (rys. 131), otrzymany w przypadku opadającej granicy. Wierzchołek ten odpowiada przypuszczalnie granicy anormalnej, powodowanej konwekcją; można przypuszczać, że granica ta pojawia się w wyniku reakcji, zachodzącej w pobliżu granicy, odpowiadającej β-globulinie po elektroforetycznym rozdzieleniu układu na części składowe:

Stwierdzono również występowanie i innych anormalnych granic, których powstanie przypisuje się istnieniu gradientu stężenia białka i zmianom w roztworze buforowym. Przez prawidłowy dobór układu buforowego można sprowadzić te anomalia do minimum; w tym celu ciecz buforowa powinna mieć dużą pojemność buforową, jednakże musi ona mieć również stosunkowo niewielkie przewodnictwo właściwe dla zmniejszenia szkodliwego działania ciepła, wydzielającego się podczas przepływu prądu. Ponieważ do otrzymania dużej pojemności buforowej konieczne jest duże stężenie składników cieczy buforowej (por. str. 485), więc używane sole powinny składać się z jonów o stosunkowo niskim przewodnictwie; sole sodowe są np. wygodniejsze niż sole potasowe.

Przyrząd Tiseliusa można wykorzystać nie tylko do stwierdzenia obecności w układzie różnych składników; niekiedy można również użyć go do rozdzielenia układu na składniki. Jeżeli elektroforezę prowadzi się dostatecznie długo, aby przednia granica wysunęła się na znaczną odległość przed granicę następną, to roztwór między tymi granicami będzie zawierał prawie wyłącznie składnik o największej ruchliwości. Ponieważ ruchliwości elektroforetyczne są z reguły bliskie siebie, więc obie granice zdążą przejść część *C* lub *B* (rys. 127), zanim wystarczająco wzrośnie ich wzajemna odległość. Jeżeli cały roztwór będzie miał prędkość równą prędkości najwolniej poruszającej się granicy, lecz w odwrotnym kierunku, to granica ta będzie pozostawała w miejscu (*bb′* na rys. 127), a szybsza granica będzie bez przerwy przesuwała się wprzód, np. od *B* do *C*. Po pewnym czasie część *C* można odsunąć na bok i wylać jej zawartość; będzie się ona składała tylko z jednego składnika o najwyższej ruchliwości elektroforetycznej.

Jeżeli układ zawiera oprócz rozpuszczalnika trzy składniki o różnych ruchliwościach, to powstają trzy granice; całemu roztworowi należy nadać prędkość równą co do wielkości i przeciwną co do znaku prędkości granicy środkowej. Najszybciej poruszający się składnik przesuwa się naprzód, a prędkość najwolniejszego składnika będzie ujemna w porównaniu z prędkością granicy środkowej; po pewnym czasie jedno ramię części *C* będzie zawierało czysty składnik pierwszy, a drugie — składnik pozostały. Dla nadania prędkości cieczy używa się różnych metod. Jedna polega na stopniowym wyjmowaniu za pomocą mechanizmu zegarowego z naczynia elektrodowego ciężarka, który wchodzi swobodnie do naczy-

nia. Drugi sposób polega na tym, że jedno z naczyń elektrodowych, np. lewe (rys. 128) jest zamknięte i napełnia się je cieczą buforową z wymaganą prędkością za pomocą strzykawki poruszanej motorkiem o stałej prędkości obrotów*.

Ruchliwość elektroforetyczna i związany jon wodorowy. Stosując rozważania, podane na str. 618 dla cząsteczki kulistej, można otrzymać wyrażenie dla potencjału w odległości r od środka cząstki, podobne do równania (15) na str. 106, a mianowicie

$$\psi = \frac{Q}{D} \cdot \frac{e^{-\varkappa r}}{r}, \tag{26}$$

gdzie Q oznacza całkowity nabój cząstki (zastępuje on nabój jednego jonu $z_i \varepsilon$). Jeżeli r jest równe sumie promienia cząstki i grubości warstwy podwójnej, to ψ można zastąpić potencjałem elektrokinetycznym ζ; jeżeli $\varkappa r$ jest stosunkowo małe, jak to ma miejsce dla roztworów rozcieńczonych, to można zastąpić $e^{-\varkappa r}$ przez $1 - \varkappa r$ lub $(1 + \varkappa r)^{-1}$ i równanie (26) przybiera wtedy postać

$$\zeta = \frac{Q}{Dr} \cdot \frac{1}{(1 + \varkappa r)}. \tag{27}$$

Łącząc to równanie z równaniem (23) otrzymamy następujący wzór:

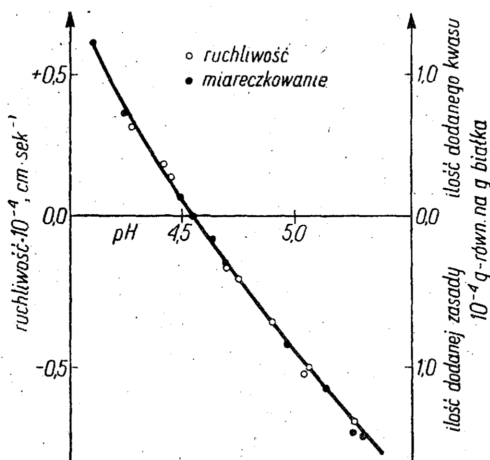
$$Q = 6\pi\eta u_e r (1 + \varkappa r). \tag{28}$$

Dla danej cząstki i środowiska o stałej sile jonowej, tj. gdy $\varkappa$ i r są stałe, ruchliwość elektroforetyczna (u_e) powinna być więc proporcjonalna do naboju Q [27].

Nabój białka w roztworze o danym *pH* można przyjąć w przybliżeniu za proporcjonalny do liczby równoważników kwasu lub zasady, które są niezbędne do doprowadzenia *pH* układu białkowego od punktu izoelek-

* Oprócz opisanego w tekście zastosowania elektroforezy do analizy mieszanin koloidów, zjawiska elektrokinetyczne mają szereg innych zastosowań. Elektroosmozę stosuje się w przemyśle do usuwania z wody elektrolitów i innych zanieczyszczeń. Otrzymywana w ten sposób woda nie różni się od destylowanej. Elektroosmozę stosuje się również do odwadniania rozmaitych układów koloidalnych, których w inny sposób nie da się odwodnić. Przez elektroforezę lateksu osadza się surowy kauczuk na tkaninie w celu wydzielenia go lub w celu pogumowania tkaniny. W procesie garbowania skóry garbnik koloidalny wprowadza się elektroforetycznie do porów skóry. Stosuje się również elektroforetyczne oczyszczanie różnych koloidów (np. klejów) od domieszek elektrolitów. Sposób ten stosuje się również na wielką skalę w przemyśle chemicznym i farmaceutycznym do oczyszczania kaolinu [В. Г. Хомяков, В. П. Машовец, Л. Л. Кузьмин, Технология электрохимических производств, Госхимиздат, М.-Л. 1949, стр. 170—183] (przyp. red. wydania rosyjskiego).

trycznego do danej wartości. Twierdzenie to opiera się między innymi na założeniu, że elektrolity w roztworze nie wpływają na nabój cząstek, jak np. w przypadku, gdy w roztworze znajdują się jedynie jony jednowartościowe; sole białkowe są zdysocjowane albo całkowicie, albo w pewnym stałym stopniu; naboje jonów białek znajdują się na powierzchni lub w pobliżu powierzchni i rozmieszczone są na niej w przybliżeniu równomiernie. Jeżeli te warunki są spełnione i jeśli lepkość roztworu i promień cząstki są stałe, to z równania (28) wynika, że w przypadku stałej siły jonowej roztworu o danym pH ruchliwość elektroforetyczna cząstki białka jest proporcjonalna do ilości kwasu lub zasady związanych przez białko, tj. ilości kwasu lub zasady potrzebnych do przejścia układu ze stanu odpowiadającego jego punktowi izoelektrycznemu do stanu odpowiadającego danej wartości pH. Rysunek 132 ilustruje słuszność tego wniosku dla roztworu zawierającego białko kurze; kółkami oznaczono ruchliwości elektroforetyczne, a kropkami — liczby gramocząsteczek kwasu lub zasady związane z 1g białka [28]. Obie podziałki na osi rzędnych zgodne w punkcie izoelektrycznym ułożono w ten sposób, aby oba zbiory punktów były sobie możliwie najbliższe. Taka zgodność w znacznym obszarze pH potwierdza podane wyżej rozumowanie. Za pomocą pomiarów elektroforezy można więc określić względną liczbę protonów wiązanych lub uwalnianych przez dane białko dla dowolnej wartości pH.



132. Związany kwas lub zasada a ruchliwość.

Gdy promień cząstki kulistej jest znany, to równanie (28) można wykorzystać do oznaczenia wielkości naboju Q tej cząstki, podstawiając wartości stałych uniwersalnych do wyrażenia na $\varkappa$ (patrz str. 108), otrzymamy wtedy

$$Q = 6\pi\eta u_e r\,(1 + 0{,}33 \cdot 10^8 r \sqrt{\mu}), \tag{29}$$

gdzie μ oznacza siłę jonową ośrodka. Należy zauważyć, że równanie (28) opiera się na założeniu, że wartość $\varkappa r$ jest mała, tj. że roztwór jest rozcieńczony. W przypadku wyższych stężeń [29] wpływ siły jonowej roztworu na ruchliwość elektroforetyczną przy stałym pH, tj. dla cząstki białka o stałym naboju, jest znacznie większy niżby to wypadało z równań (28) i (29).

Zadania

1. Cząstka szkła jest zawieszona w wodzie ($\eta = 0{,}01$ poise) i porusza się z prędkością $21{,}0 \cdot 10^{-4} \frac{cm}{sek}$ przy gradiencie potencjału równym $6 \frac{V}{cm}$. Obliczyć potencjał zeta na granicy szkło-woda.

2. Na podstawie obliczonej wartości potencjału zeta wyznaczyć prędkość elektroosmotycznego przepływu wody przez kapilarę szklaną o promieniu 0,05 cm przy gradiencie potencjału $1 \frac{V}{cm}$.

3. Jakie ciśnienie, wyrażone w milimetrach słupa wody, można zrównoważyć efektem elektroosmotycznym, jeżeli gradient potencjału wynosi $1000 \frac{V}{cm}$, a długość rurki w zadaniu 2 wynosi 25 cm?

4. Przy przepływie $2 \cdot 10^{-4}$n roztworu chlorku sodowego [30] przez przeponę z cząstek kwarcowych $\frac{S}{p}$ wynosi około $25 \frac{mV}{cm}$. Obliczyć przybliżoną wartość powierzchniowego przewodnictwa właściwego badanego roztworu. Porównać otrzymane wyniki z normalną wielkością przewodnictwa NaCl w tym samym stężeniu. Lepkość i stałą dielektryczną roztworu można przyjąć za równe odpowiednim wartościom dla wody; potencjał zeta można przyjąć za równy 0,06 V (zwrócić uwagę na prawidłowy wybór jednostek, wykorzystać do przeliczeń współczynniki z tablicy 1).

Literatura

1. Abramson, Elektrokinetic Phenomena and Their Application to Biology and Medicine, 1934; Butler, Electrocapillarity, 1940.
2. Gouy, *J. de physique* 9, 457 (1910).
3. Chapman, *Phil. Mag.* **25**, 475 (1913).
4. Stern, *Z. Elektrochem.* **30**, 508 (1924); Mooney, *J. Phys. Chem.* **35**, 331 (1931); Verwey, *Chem. Revs.* **16**, **363** (1935); Mueller, *Ann. New York Acad. Sci.* **39**, 111 (1939); Crawford, *Trans. Faraday Soc.* **36**, 85 (1940); Kruyt, Overbeek, *Trans. Faraday Soc.* **36**, 110 (1940); Bikerman, *Trans. Faraday Soc.* **36**, 154 (1940).
5. Freundlich, Ettisch, *Z. physik. Chem.* **116**, 401 (1925).
6. Urban, White, *J. Phys. Chem.* **36**, 3157 (1932).
7. Philpot, *Phil. Mag.* **13**, 775 (1932).
8. Tereschin, *Ann. Physik* **32**, 333 (1887).
9. Kruyt, Willigen, *Kolloid Z.* **45**, 307 (1928); Briggs, *J. Phys. Chem.* **32**, 641 (1928); Bull, Gortner, *J. Phys. Chem.* **35**, 309 (1931); **36**, 111 (1932), Fairbrother, Balkin, *J. Chem. Soc.* **389** (1931); Bull, Moyer, *J. Phys. Chem.* **40**, 9 (1936); Du Bois, Roberts, *J. Phys. Chem.* **40**, 543 (1936); Gortner, Lauffer, *J. Phys. Chem.* **42**, 639 (1938); Gortner, *Trans. Faraday Soc.* **36**, 63 (1940).

10. Mc Bain i in., *Trans. Faraday Soc.* **16**, 150 (1921); *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 3294 (1929); *J. Phys. Chem.* **34**, 1033 (1930); 39, 331 (1935); Fairbrother, Mastin, *J. Chem. Soc.* **125**, 2319 (1924); Briggs, *J. Phys. Chem.* **32**, 641 (1928); Bull, Gortner, *J. Phys. Chem.* **35**, 309 (1931); Rutgers, *Trans. Faraday Soc.* **36**, 69 (1940).
11. Debye, Hückel, *Physik. Z.* **25**, 49 (1924).
12. Henry, *Proc. Roy Soc.* **133A**, 106 (1931); Sumner, Henry, *Proc. Roy. Soc.* **133A**, 130 (1931).
13. Abramson, *J. Phys. Chem.* **35**, 289 (1931); *J. Gen. Physiol.* **16**, 1 (1932).
14. White, Monaghan, Urban, *J. Phys. Chem.* **39**, 611 (1935); White, Fourt, *J. Phys. Chem.* **42**, 29 (1938).
15. Moyer, Abramson, *J. Gen. Physiol.* **19**, 727 (1936); *J. Biol. Chem.* **123**, 391 (1938); Wiley, Hazel, *J. Phys. Chem.* **41**, 1699 (1937); Moyer, *J. Phys. Chem.* **42**, 391 (1938); *Trans. Elektrochem. Soc.* **73**, 488 (1938); Briggs, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 2358 (1928); Bull, *J. Phys. Chem.* **39**, 577 (1935); Abramson, *Trans. Faraday Soc.* **36**, 5 (1940).
16. Freundlich, Ettisch, *Z. physik. Chem.* **116**, 401 (1925); Gortner, *J. Phys. Chem.* 34, 1509 (1930); **35**, 700 (1931).
17. Mc Bain, Mc Bain, *Z. physik. Chem.* **161**, 279 (1932); Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.* **36**, 139 (1940).
18. Abramson i in., *J. Phys. Chem.* **36**, 1454 (1932); *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 2362 (1936); *Ann. New York Acad. Sci.* **39**, 121 (1939); *Trans. Faraday Soc.* **36**, 5 (1940); Stern, *Ann. New York Acad. Sci.* **39**, 147 (1939).
19. Ellis, *Z. physik. Chem.* **78**, 321 (1912); Abramson, Electrokinetic Phenomena, 1934, rozdział III.
20. Svedberg i in., *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 954 (1923); **46**, 2700 (1924); **48**, 2272 (1926).
21. Tiselius, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 524 (1937); *Kolloid Z.* **85**, 129 (1938); Stern, *Ann. New York Acad. Sci.* **39**, 147 (1939); Tiselius (wykład Tiseliusa zreferowany przez Krejci), *J. Franklin Inst.* **228**, 797 (1939).
22. Longsworth, MacInnes, *Chem. Revs.* **24**, 271 (1939); Longsworth, Cannan, MacInnes, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 2580 (1940).
23. Longsworth, *Ann. New York Acad. Sci.* **39**, 187 (1939); Horsfall, *Ann. New York Acad. Sci.* **39**, 203 (1939); Kekwick, *Trans. Faraday Soc.* **36**, 147 (1940).
24. Moyer, *J. Phys. Chem.* **42**, 71 (1938); *J. Biol. Chem.* **122**, 641 (1938); Abramson, Gorin, Moyer, *Chem. Revs.* **24**, 345 (1939).
25. Longsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 529 (1939); Longsworth, Mac Innes, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 705 (1940); Longsworth, Shedlovsky, Mac Innes, *J. Exp. Med.* **70**, 399 (1939).
26. Longsworth i in., *J. Exp. Med.* **70**, 399 (1939).
27. Abramson, *J. Gen. Physiol.* **15**, 375 (1932); **16**, 593 (1933).
28. Moyer, Abels, *J. Biol. Chem.* **121**, 331 (1937); Abramson, Gorin, Moyer, *Chem. Revs.* **24**, 345 (1939).
29. Gorin, Abramson, Moyer, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 643 (1940); Davis, Cohn, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2092 (1939); *Ann. New York Acad. Sci.* **39**, 209 (1939).
30. Bull, Gortner, *J. Phys. Chem.* **36**, 111 (1932).

UZUPEŁNIENIA Z WYDANIA ROSYJSKIEGO

B. N. Kabanow

PROCESY ELEKTRODOWE A BUDOWA WARSTWY PODWÓJNEJ

To krótkie uzupełnienie zawiera niektóre wiadomości konieczne do głębszego zrozumienia współczesnej teorii procesów elektrodowych. Wiadomości tych nie można było umieścić w przypisach redakcji ze względu na ich dużą objętość. Omówimy tu zjawiska elektrokapilarne, własności podwójnej warstwy elektrycznej i wpływ budowy tej warstwy na szybkość procesów elektrodowych*.

W warunkach równowagi całkowita wartość potencjału elektrodowego metalu w roztworze o stałym stężeniu jonów tego metalu nie zależy od budowy warstwy podwójnej. O potencjale elektrody odwracalnej decydują bowiem warunki równowagi i nie zależy on od drogi, na której układ osiągnął równowagę.

Wielkie znaczenie budowy warstwy podwójnej polega na jej wpływie nie na potencjały stanu równowagi, lecz na szybkości procesów wyładowywania i powstawania jonów. Dlatego na przebieg wszystkich reakcji elektrodowych, o których szybkości decyduje szybkość wyładowywania, powstawania lub zmiany wartościowości jonu, istotny wpływ wywierają zmiany budowy powierzchni elektrody, następujące wskutek adsorpcji. Należy tu wymienić reakcje elektrodowe zachodzące podczas technicznej elektrolizy wody, w galwanotechnice, w chemicznych źródłach prądu, w elektrochemii soli i związków organicznych, w polarografii i innych elektrochemicznych metodach analizy.

Należy podkreślić, że omawiany w tym miejscu pogląd na budowę podwójnej warstwy elektrycznej i powierzchni elektrody, którego podstawy opracowali uczeni radzieccy, rozpatrujemy tu nie jako hipotezę roboczą, pożyteczną do usystematyzowania niewielkiego zbioru faktów, lecz jako teorię opisującą rzeczywisty fizyczny charakter zjawisk. Pogląd ten jest stale dalej precyzowany w miarę gromadzenia odpowiednich danych doświadczalnych w różnych działach chemii fizycznej.

---

* Do zrozumienia niniejszego rozdziału traktującego o związku budowy warstwy podwójnej z kinetyką procesów elektrochemicznych należy dokładnie przestudiować rozdziały VII, VIII i XIII — XVI łącznie z odpowiednimi przypisami.

Metody badania struktury powierzchniowej warstwy elektrody polegają w zasadzie na badaniu zależności stanu tej warstwy i jej własności od potencjału elektrody. Badacza interesuje przede wszystkim nabój powierzchni, zmiana potencjału w zależności od odległości od powierzchni i adsorpcja na niej różnych substancji jonowych i niejonowych.

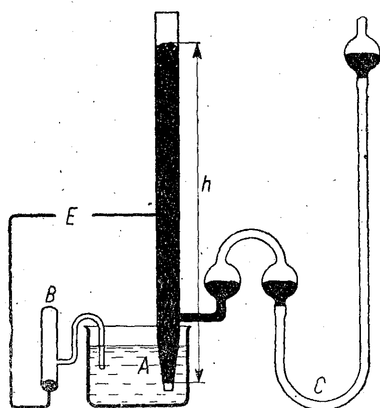
Zjawiska elektrokapilarne. Klasyczna, elektrokapilarna metoda badania zjawisk pozwoliła na zebranie bardzo wielu cennych danych i nie straciła do chwili obecnej swego znaczenia [1]. Polega ona na badaniu zależności napięcia powierzchniowego na granicy faz metal-roztwór od skoku potencjału na tej granicy. Do badań tych używa się przyrządu przedstawionego na rysunku 133, zwanego elektrometrem kapilarnym. Przyrząd ten stanowi rurka szklana, zakończona stożkową kapilarą *A*, zwężającą się ku dołowi, zanurzona w roztworze elektrolitu. Rurka jest napełniona czystą rtęcią, która nie wycieka — przy odpowiedniej wysokości słupa *h* — przez kapilarę, ponieważ utrzymują ją siły napięcia powierzchniowego cisnące w górę na menisk słupa rtęci w kapilarze. Rtęć w kapilarze stykająca się z roztworem stanowi elektrodę badaną. Odpowiednią elektrodę porównawczą *B* (np. kalomelową, jeżeli elektrolitem jest chlorek) łączy się z tym samym roztworem, w którym zanurzono elektrodę *A*. Napięcie powierzchniowe elektrody rtęciowej mierzy się wysokością słupa rtęci *h*, która jest konieczna do utrzymania menisku rtęci w określonym miejscu kapilary. Wysokość słupa rtęci *h* może ulegać zmianie wskutek ciśnienia wywieranego przez powietrze zamknięte w dwu szklanych kulkach z rtęcią, połączonych gumową rurką *C*. Ten sposób wywierania ciśnienia na rtęć stosuje się ze względu na niebezpieczeństwo zanieczyszczenia czystej rtęci przez zetknięcie z gumą. Im niżej opada rtęć w kapilarze, tym mniejszy jest promień *r* menisku i tym większe jest ciśnienie ku górze, wywierane na rtęć przez siłę napięcia powierzchniowego. Pozwala to na stabilizację położenia menisku. Do obliczenia napięcia powierzchniowego można użyć następującego wzoru*:

$$\gamma = \frac{hdgr}{2}, \tag{1}$$

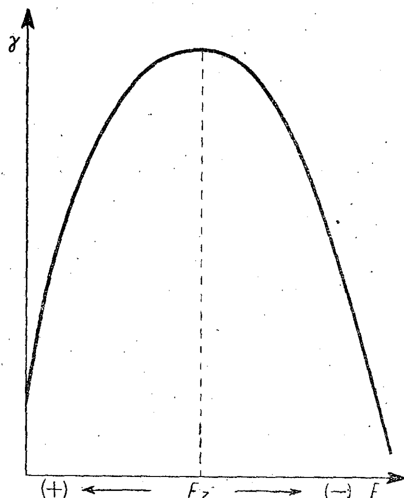
gdzie *d* oznacza gęstość rtęci, a *g* — przyśpieszenie ziemskie. W celu uzyskania pożądanego potencjału elektrodowego przykłada się za pomocą potencjometru *E* odpowiednie napięcie do rtęciowej elektrody kapilarnej i elektrody porównawczej, która nie powinna ulegać polaryzacji. Prąd

* W literaturze często napięcie powierzchniowe oznacza się przez σ, a nabój powierzchni — przez ε. Ponieważ jednak w tym podręczniku przez σ oznaczono nabój powierzchni, więc w rozdziale tym zachowano to oznaczenie, a napięcie powierzchniowe oznaczono przez γ.

płynący między elektrodami powoduje ustalenie się potencjału rtęci w kapilarze na żądanym poziomie, przy czym potencjał elektrody porównawczej pozostaje stały. Przyczyna różnic w zachowaniu się obu elektrod leży przede wszystkim w różnicy wielkości ich powierzchni (stosunek ich wynosi około dziesięciu tysięcy), co prowadzi do takich samych różnic w gęstości prądu, a zatem i do różnej wielkości polaryzacji elektrod (zasadę tę stosuje się również często i w polarografii — patrz



133. Schemat elektrometru kapilarnego.



134. Krzywa elektrokapilarna rtęci w 1n roztworze siarczanu sodowego.

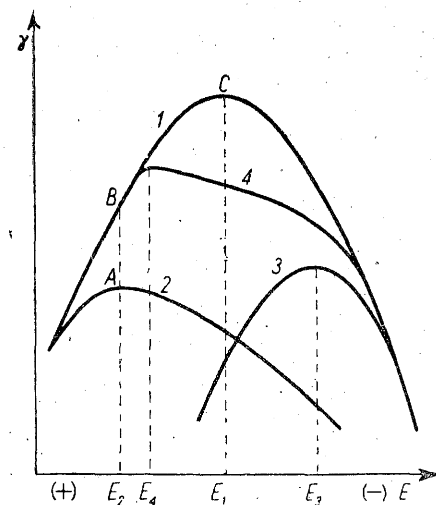
rozdz. XIII). Oprócz tego w celu zmniejszenia polaryzacji roztwór elektrody porównawczej nasyca się solą rtęci.

Doświadczenie wykazuje, że napięcie powierzchniowe rtęci w roztworach soli metali alkalicznych maleje w przybliżeniu jednakowo w miarę oddalania się w obie strony od pewnego potencjału E_Z; potencjał ten odpowiada maksimum na krzywej elektrokapilarnej, wyrażającej zależność napięcia powierzchniowego od potencjału elektrody (rys. 134). W przypadkach bardziej skomplikowanych otrzymuje się krzywe asymetryczne (rys. 135), jednak zawsze obserwuje się spadek napięcia powierzchniowego przy zmianie potencjału w jedną lub drugą stronę od pewnego potencjału E_Z, przy którym napięcie powierzchniowe rtęci w danym roztworze ma wartość maksymalną. Przyczyna takiej zależności napięcia powierzchniowego od potencjału polega na tym, że zmiana potencjału wywołuje zmianę naboju powierzchni rtęci w roztworze, a ze wzrostem naboju, tj. liczby jonów w warstwie podwójnej, napięcie powierzchniowe spada wskutek wzajemnego elektrostatycznego przyciągania i odpychania jonów. Poten-

cjał odpowiadający maksimum krzywej (E_Z) jest potencjałem, przy którym nabój powierzchni jest równy zeru (E_Z nosi nazwę potencjału naboju zerowego lub punktu naboju zerowego).

Należy zauważyć, że otrzymano krzywe elektrokapilarne i oznaczono potencjały naboju zerowego nie tylko dla elektrody rtęciowej, lecz również i dla amalgamatów, galu i stopu Wooda w gorących roztworach wodnych. Karnaczew i współpracownicy otrzymali krzywe elektrokapilarne dla szeregu łatwo topliwych metali i stopów w elektrolitach stopionych [3]. Wyniki tych pomiarów są w dużym stopniu analogiczne do wyników otrzymanych w roztworach wodnych w przypadku rtęci i amalgamatów.

Podczas wyciekania rtęci do roztworu z małego cienkiego otworka, np. kapilary polarografu (patrz rozdz. XIII), każda powstająca kropla rtęci nie ma w pierwszej chwili naboju i dopiero wskutek przepływu prądu (prąd ładowania) lub procesu elektrochemicznego (np. wyładowywania obecnych w roztworze kationów metali elektrododatnich) kropla uzyskuje nabój. Jeżeli prąd nie płynie, a roztwór, ma taki skład, że nie zachodzą reakcje elektrochemiczne, to na szybko kapiącej lub strumieniowej elektrodzie rtęciowej ustala się potencjał naboju zerowego.



135. Krzywe elektrokapilarne: *1* — w czystym 1n roztworze siarczanu sodowego; *2* — w obecności soli czteroizoamyloamonowej; *3* — w obecności jodku potasowego; *4* — w obecności alkoholu butylowego.

Dalej omówimy inne sposoby oznaczania potencjału naboju zerowego i objaśnimy wartości tego potencjału dla procesów elektrochemicznych. W tym miejscu rozpatrzymy zależność postaci krzywych elektrokapilarnych i położenia E_Z od składu roztworu.

Na rysunku 135 przedstawiono charakterystyczne krzywe elektrokapilarne w przypadku czystego roztworu siarczanu sodowego (krzywa *1*) i tego samego roztworu z dodatkiem związków ulegających adsorpcji na rtęci. Obniżenie napięcia powierzchniowego $\Delta\gamma$ w porównaniu z napięciem powierzchniowym w roztworze czystym przy danym potencjale wskazuje na adsorpcję substancji dodanej i na zmianę naboju powierzchni.

Wpływ adsorpcji i naboju powierzchni na napięcie powierzchniowe wyraża następujący wzór termodynamiczny, którego wyprowadzenie i dowód doświadczalny podał F r u m k i n [1,2]:

$$d\gamma = -\sigma\, dE - \sum \Gamma_i\, d\mu_i, \tag{2}$$

gdzie σ oznacza nabój powierzchni rtęci (tj. nabój warstwy podwójnej) obliczony na jednostkę powierzchni, E — potencjał elektrody, Γ_i — adsorpcję (nadmiar stężenia powierzchniowego) i-tego składnika roztworu, μ_i — jego potencjał chemiczny, który jest równy

$$\mu_i = RT \ln a_i + k_1,$$

gdzie a_i oznacza aktywność i-tego składnika, a k_1 — stałą. Dla roztworów rozcieńczonych można w przybliżeniu zastąpić aktywność a_i przez stężenie c_i; wtedy $\mu_i = RT \ln c_i + k_1$, a więc

$$d\mu_i = \frac{RT}{c_i}\, dc_i$$

i

$$d\gamma = -\sigma\, dE - RT \sum \Gamma_i \frac{dc_i}{c_i}. \tag{3}$$

Równanie (3) pozwala na obliczenie naboju warstwy podwójnej

$$\sigma = -\left(\frac{\partial\gamma}{\partial E}\right) \tag{4}$$

(równanie Lippmana) i jej pojemności

$$C = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial E}\right)_c = -\left(\frac{\partial^2\gamma}{\partial E^2}\right)_c \tag{5}$$

w roztworze o stałym stężeniu.

Równanie (3) pozwala również wnioskować o adsorpcji jednego składnika w zależności od jego stężenia, jeżeli stężenie innych składników i potencjał elektrody są stałe

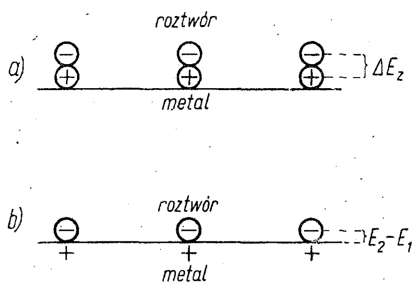
$$d\gamma = -RT\,\Gamma \frac{dc}{c}$$

albo

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial c}\right)_E. \tag{6}$$

Można zatem określić adsorpcję danej substancji na podstawie równania (6) z nachylenia krzywej zależności napięcia powierzchniowego od stężenia tej substancji przy stałym potencjale.

Analiza krzywych elektrokapilarnych pozwala na określenie budowy powierzchniowej warstwy elektrody. Rozpatrzmy kilka przykładów. Adsorpcja czteropodstawionego jonu amonowego (rys. 135, krzywa *2*), jonów jodu (rys. 135, krzywa *3*) i innych podobnych, tzw. jonów powierzchniowo-czynnych, ma charakter specyficzny (tzn. że jest ona wywołana w zasadzie nie przez siły elektrostatyczne). Weźmy pod uwagę maksima na krzywych *1* i *2* (rys. 135). Regulując przepływ prądu w czasie adsorpcji dobiera się potencjały w ten sposób, aby w obu przypadkach potencjały odpowiadały punktom maksimów, tj. powierzchniom nie naładowanym. Punkt *A* leży poniżej punktu *B*, tzn. że wskutek dodania do roztworu soli czteropodstawionego jonu amonowego napięcie powierzchniowe spadło; nastąpiła zatem adsorpcja tego jonu na powierzchni nie naładowanej; wobec tego adsorpcja ta nie ma charakteru elektrostatycznego. Z rysunku 135 widać również, że punkt *A* znajduje się na lewo od punktu *B*; oznacza to, że potencjał elektrody rtęciowej stał się bardziej dodatni. Wyjaśnia to zjawisko przyciągania elektrostatycznego anionów przez zaadsorbowane specyficznie kationy, co powoduje utworzenie podwójnej warstwy jonów na całej powierzchni (rys. 136a). Proces ten wywoła zmianę potencjału naboju zerowego $\Delta E_Z = E_2 - E_1$, którą można określić jako potencjał adsorpcji. Potencjały adsorpcji tego typu mogą powstawać nie tylko na powierzchni metalicznej, lecz i na każdej innej, na której może zachodzić specyficzna adsorpcja jonów, np. na granicy szkło-roztwór, roztwór--powietrze itd.



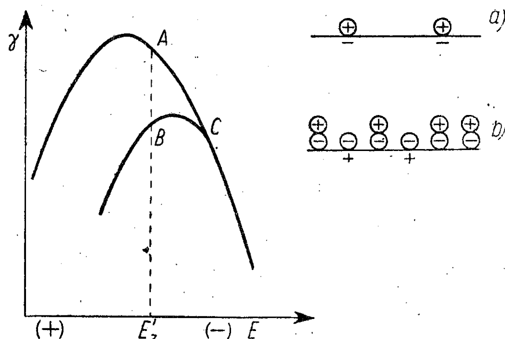
136. Schemat budowy granicy metal/roztwór: *a* — specyficzna adsorpcja kationów na nie naładowanej powierzchni metalu (potencjał uległ zmianie o ΔE_Z na skutek adsorpcji); *b* — adsorpcja elektrostatyczna anionów w roztworze czystym przy potencjale, któremu odpowiada schemat *a*.

Jeżeli potencjał elektrody, na której są zaadsorbowane kationy powierzchniowo-czynne, ulegnie zmianie w jedną lub drugą stronę od wartości E_2, to naładowanie metalu spowoduje adsorpcję jonów Na^+ lub SO_4^{--}, a zatem i obniżenie napięcia powierzchniowego. Oprócz tego naładowanie powierzchni wpływa na adsorpcję danego powierzchniowo-czynnego kationu. Po przesunięciu potencjału w stronę dodatnią (na lewo od *A* — rys. 135) napięcie powierzchniowe zbliża się do wartości obserwowanych w przypadku potencjału, gdy nie ma kationów powierzchniowo-czynnych. Jest to zrozumiałe, gdyż rosnący nabój dodatni powierzchni coraz mocniej odpycha jony dodatnie i gdy działanie siły elek-

trostatycznej jest większe od działania sił adsorpcji (chemisorpcji), nastąpi desorpcja jonu powierzchniowo-czynnego. Wskutek zmiany potencjału elektrody w kierunku ujemnym z tego samego powodu wzrośnie podobnie adsorpcja kationu powierzchniowo-czynnego.

Analogiczna zależność występuje w przypadku naboi powierzchni o znaku przeciwnym podczas adsorpcji powierzchniowo-czynnych anionów, jak np. J^- lub Cl^-.

Z krzywych tych wynika, że adsorpcja jonów powierzchniowo-czynnych prowadzi do zmiany naboju powierzchni metalu, jeżeli jej potencjał jest stały. Na przykład w punkcie *A* (rys. 135) powierzchnia jest nie naładowana, a w punkcie *B* przy tym samym potencjale ma nabój dodatni. Na rysunku 136 przedstawiono budowę warstwy podwójnej w obu przypadkach.



137. Na lewo — krzywe elektrokapilarne. Na prawo schemat *a* — ujemnie naładowana powierzchnia rtęci w nieobecności anionów zaadsorbowanych; *b* — powierzchnia naładowana dodatnio w obecności zaadsorbowanych jonów jodu przy tym samym potencjale.

Podczas adsorpcji jonów powierzchniowo-czynnych mogą powstawać przy powierzchni bardziej skomplikowane warstwy elektryczne. Na przykład, gdy potencjał wynosi *E'* (rys. 137) i nie ma anionu powierzchniowo-czynnego (punkt *A*), powierzchnia ma nabój ujemny, a w obecności anionów zaadsorbowanych (punkt *B*) — dodatni; oprócz tego w drugim przypadku w roztworze są warstwy elektryczne o przeciwnym kierunku pola w porównaniu z powierzchnią. Taką warstwę elektryczną można określić jako potrójną. Schematycznie przedstawiono ją na rysunku 137b.

Zjawisko zmiany znaku naboju powierzchni przy niezmiennym potencjale jest dobrze znane w chemii koloidów (w związku ze zjawiskami elektrokinetycznymi).

Należy zauważyć, że punkty *A* i *B* na krzywych elektrokapilarnych na rysunku 137 i rysunku 135 odpowiadają jednakowym stężeniom jonów decydujących o potencjale (Hg_2^{++}), podczas gdy w punktach *A* i *C* (rys. 135) stężenie ich jest różne. Z przykładów tych widać, że chociaż proces adsorpcji jonów powierzchniowo-czynnych (oraz cząsteczek dwubiegunowych dipoli — patrz dalej) zmienia wartość potencjału elektrody, to jednak — jak już wykazano — w warunkach równowagi wymiana

jonów między fazami (metalem i roztworem) stanowi czynnik regulujący, pod którego wpływem wielkość różnicy potencjałów odzyskuje wartość odpowiadającą termodynamicznie danemu stężeniu jonów metalu, mimo że nabój powierzchni jest teraz inny.

W celu poznania budowy warstwy podwójnej bada się różne własności powierzchni, a przede wszystkim stosuje się — oprócz opisanej metody elektrokapilarnej — metodę pomiaru pojemności.

Pojemność warstwy podwójnej. Warstwę podwójną można rozpatrywać jako płaski kondensator, w którym zmiennymi są i odległość między okładkami, i stała dielektryczna. Poznanie wartości pojemności warstwy podwójnej pomaga w wielu przypadkach do określenia budowy powierzchni elektrody. Jak wspomniano [równanie (5)], pojemność można obliczyć na podstawie wyników pomiarów elektrokapilarnych. Metoda ta nie jest jednak wystarczająco dokładna, ponieważ pojemność stanowi drugą pochodną napięcia powierzchniowego względem potencjału. Dokładniejsze dane otrzymuje się na podstawie bezpośredniego pomiaru pojemności za pomocą prądu zmiennego lub obliczając pojemność z nachylenia krzywych ładowania (str. 554). Metodykę pomiaru pojemności za pomocą prądu zmiennego stosował S o k o ł o w jeszcze w r. 1887.

Pojemność warstwy podwójnej mierzy się metodą kompensacyjną, podobnie jak pojemność zwykłego kondensatora z upływnością. Upływność odpowiada przepływowi elektryczności przez warstwę podwójną podczas przebiegu procesu elektrochemicznego. Elektrodę badaną oraz drugą elektrodę o dużej powierzchni i tak dużej pojemności, że przy połączeniu szeregowym można pominąć jej opór, włącza się w jedną gałąź mostka; w drugiej gałęzi jest pojemność i opór. W pozostałych dwóch gałęziach mogą być włączone albo opory, albo pojemności. Jako przyrząd zerowy stosuje się czuły oscylograf katodowy lub telefon ze wzmacniaczem.

Przez odpowiedni dobór pojemności i oporu w drugiej gałęzi mostka osiąga się kompensację i ze stosunku pojemności i oporów trzech gałęzi oblicza się mierzone pojemności i opór pozorny R elektrody. Opór ten ma sens fizyczny w zależności od warunków doświadczenia. W przypadku procesów spełniających równanie nadnapięcia $E' = a - b \lg I$, jeżeli nie ma polaryzacji stężeniowej, różniczkowanie prowadzi do równania

$$-\frac{\partial E'}{\partial I} = R = \frac{b}{2{,}3 \cdot I},$$

a w przypadku gdy nie ma nadnapięcia, można na podstawie wartości R oznaczyć wartość polaryzacji stężeniowej [4]. Opór roztworu należy uwzględnić w obliczeniach. Skład roztworu i inne warunki doświadczenia należy dobrać w ten sposób, aby na elektrodzie nie mogły zachodzić

szybkie procesy, tj. aby prąd płynąc powodował tylko naładowanie warstwy podwójnej, a nie reakcję elektrochemiczną [4].

Jak już podano [równanie (5)], następujące równanie wyraża pojemność warstwy podwójnej:

$$C = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_c .$$

Pojemność ta nosi nazwę *pojemności różniczkowej*.

Jeżeli pojemność warstwy podwójnej nie zależy od potencjału, to jej pojemność różniczkowa jest równa pojemności całkowej [patrz równanie (1) w rozdz. XVI]

$$C = \frac{\sigma}{E - E_Z} = \frac{D}{4\pi d}, \tag{7}$$

gdzie $E - E_Z$ jest równe φ_a, tj. spadkowi potencjału w podwójnej warstwie elektrycznej, wywołanemu obecnością naboju, D oznacza stałą dielektryczną ośrodka w warstwie podwójnej, d — odległość okładek. W części dyfuzyjnej warstwy podwójnej, powstającej w roztworach rozcieńczonych, stała dielektryczna ma wartość bliską stałej dielektrycznej wody, tj. 81 (patrz rozdz. XVI). W części tuż przy elektrodzie wartość ta jest inna.

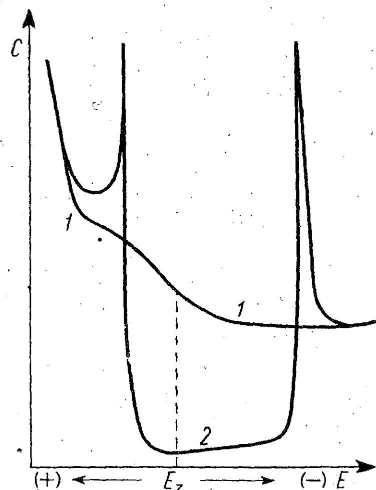
Jak wykazuje doświadczenie, w warunkach mniej skomplikowanych (gdy powierzchnia ma nabój ujemny, a roztwór jest stężony i nie ma specyficznej adsorpcji) pojemność warstwy podwójnej na elektrodzie metalowej wynosi od 16 do 20 mikrofaradów na cm^2. Zakładając, że grubość części warstwy podwójnej tuż przy elektrodzie jest równa promieniowi jonu uwodnionego, tj. około 3 do $3{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm, można obliczyć wartość stałej dielektrycznej w tej części warstwy podwójnej. Z równania

$$C = \frac{1}{9 \cdot 10^5} \cdot \frac{D}{4\pi d}$$

wynika, że wartość D tej warstwy jest znacznie mniejsza niż w części dyfuzyjnej i wynosi zaledwie od 5 do 7 jednostek. Zjawisko to można wytłumaczyć obecnością w warstwie podwójnej przy elektrodzie cząsteczek wody, które są zorientowane dokoła jonów i przy powierzchni metalu. Cząsteczki wody są elektrycznie asymetryczne, tj. środki naboi dodatnich i ujemnych nie pokrywają się w nich, co powoduje ich biegunowość, a więc i powstanie momentu dipolowego. Ruchliwość cząsteczek dwubiegunowych stanowi przyczynę dużej wartości stałej dielektrycznej wody. Podczas gdy w części dyfuzyjnej warstwy podwójnej występuje duża

ruchliwość cząsteczek, to w części znajdującej się tuż przy elektrodzie zjawisko to już nie występuje wskutek orientacji cząsteczek; powoduje to spadek stałej dielektrycznej.

Jeżeli powierzchnia ma nabój ujemny, pojemność warstwy podwójnej na czystej powierzchni metalu — jak wykazano wyżej — wynosi od 16 do 20 mikrofaradów na cm^2. W przypadku dodatniego naboju metalu, gdy jonowa część warstwy podwójnej składa się z anionów, pojemność rośnie szybko ze wzrostem potencjału z powodu deformacji tych anionów, prowadzącej do spadku grubości warstwy podwójnej (rys. 138, krzywa *1*). Kationy nie mają takiej zdolności ulegania deformacji jak aniony.



138. Krzywe zależności pojemności elektrody rtęciowej od potencjału: *1* — w 1n roztworze siarczanu sodowego; *2* — w obecności alkoholu oktylowego.

Absorpcja związków, np. kwasów organicznych, wyższych alkoholi itp. prowadzi do spadku pojemności warstwy podwójnej (rys. 138, krzywa *2*). Można to wyjaśnić spadkiem grubości *d* warstwy podwójnej, spowodowanym wnikaniem w nią cząsteczek zaadsorbowanych i częściowo zmniejszeniem się stałej dielektrycznej. Jednak po osiągnięciu pewnych wartości potencjału w stronę dodatnią i ujemną od potencjału zerowego E_Z ustaje wpływ substancji powierzchniowo-czynnej na pojemność. Zjawisko to można zauważyć również posługując się metodą elektrokapilarną. Krzywa *4* na rysunku 135 wykazuje, że obniżenie napięcia powierzchniowego rtęci wskutek adsorpcji alkoholu butylowego jest ograniczone do określonego zakresu potencjału.

Przyczyną tego jest fakt, że w miarę wzrostu potencjału woda ulega wciąganiu do warstwy podwójnej jako kondensatora. Ma ona wyższą stałą dielektryczną niż substancja organiczna, która jest wypierana z warstwy podwójnej, po pokonaniu sił adsorpcji. Wyparcie substancji zaadsorbowanej przez wodę zachodzi w przypadku takich wartości potencjału, przy których siły elektrostatyczne działające w warstwie podwójnej na cząsteczki wody są większe od sił adsorpcji cząsteczek organicznych.

Przy potencjałach, charakterystycznych dla desorpcji cząsteczek, występują na krzywych pojemności ostre maksima (rys. 138), co świadczy o istnieniu utajonego naboju elektrycznego (analogicznego do ciepła utajonego przemian fazowych), który zużywa się na ładowanie powierzchni

podczas desorpcji; nabojowi temu nie towarzyszy zmiana potencjału. Zjawisko to wywołuje przede wszystkim spadek grubości warstwy podwójnej podczas desorpcji cząsteczek organicznych.

Jak wykazano [5], teoria warstwy podwójnej (patrz rozdz. XVI) prowadzi do wniosku, że w roztworach rozcieńczonych elektrolitów nieaktywnych krzywa zależności pojemności od potencjału elektrody powinna wykazywać minimum dla potencjału naboju zerowego. Można to stwierdzić w sposób następujący. W prostym przypadku elektrolitu jedno-jednowartościowego równania wiążące nabój powierzchni metalu σ ze spadkiem potencjału w całej warstwie podwójnej φ_a i w jego części dyfuzyjnej ψ_1 mają postać następującą:

$$\sigma = k(\varphi_a - \psi_1), \tag{8}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}}(e^x - e^{-x}), \tag{9}$$

gdzie $x = \dfrac{\psi_1 F}{2RT}$, a c oznacza stężenie elektrolitu, D — stałą dielektryczną w warstwie podwójnej, k — pojemność części warstwy podwójnej przylegającej do elektrody.

W równaniu (8) można zamiast ψ_1 podstawić $\dfrac{2RTx}{F}$

$$x = \frac{F}{2RT}\left(\varphi_a - \frac{\sigma}{k}\right).$$

Zgodnie z równaniem (5) pojemność całej warstwy podwójnej jest równa pochodnej naboju względem potencjału

$$C = \frac{d\sigma}{d\varphi_a} = \frac{d\sigma}{dx}\cdot\frac{dx}{d\varphi_a} = \frac{k\dfrac{d\sigma}{dx}}{\dfrac{2RTk}{F} + \dfrac{d\sigma}{dx}}, \tag{10}$$

gdzie

$$\frac{d\sigma}{dx} = \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}}(e^x - e^{-x}). \tag{11}$$

Dla znalezienia minimum krzywej zależności pojemności od potencjału przyrównujemy pochodną do zera:

$$\frac{dC}{d\varphi_a} = \frac{d^2\sigma}{d\varphi_a^2} = \frac{k\dfrac{d^2\sigma}{dx^2}}{\dfrac{2RTk}{2} + \dfrac{d\sigma}{dx}}\left(1 - \frac{1}{k}\frac{d\sigma}{d\varphi_a}\right). \tag{12}$$

Z założenia wynika, że $\sigma = 0$, gdy $\varphi_a = 0$. Z powyższych równań widać, że gdy $\sigma = 0$, $\psi_1 = 0$, $x = 0$ i $\frac{d\sigma}{dx} = \text{const}$, to można otrzymać wyrażenie

$$\frac{d^2\sigma}{dx^2} = \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}}\,(e^x - e^{-x}) = 0.$$

Ponieważ według równania (10) $\frac{d\sigma}{d\varphi_a} = C = \text{const}$, więc

$$\frac{d^2\sigma}{d\varphi_a^2} = \frac{dC}{d\varphi_a} = 0,$$

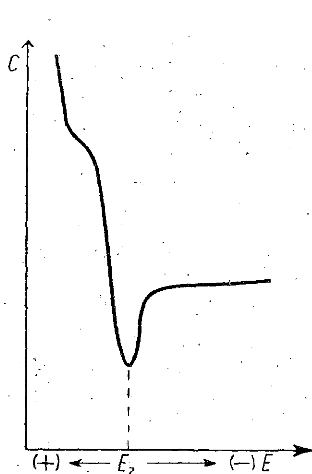
gdy $\varphi_a = 0$. Analizując równania (10), (11) i (12) łatwo można dowieść, że przy tym potencjale na krzywej występuje minimum; $\frac{d\sigma}{dx}$ jest rzeczywiście zawsze dodatnie [równanie (11)], a zatem z równania (10) $C<k$, a wyraz w nawiasach w równaniu (12) jest dodatni, podobnie jak mianownik pierwszego wyrazu. Zatem $\frac{dC}{d\varphi_a}$ jest ujemne, gdy wartości $\frac{d^2\sigma}{dx^2} = \sigma$ są ujemne [por. równanie (9)] i dodatnie, gdy nabój powierzchni σ jest dodatni. Ze względu na równanie (10) znaki σ i φ_a są zawsze jednakowe, a więc, gdy $\varphi_a = 0$, powinno występować minimum pojemności.

Doświadczenie wykazuje całkowitą zgodność z teorią, a mianowicie krzywa pojemności warstwy podwójnej w roztworach o stężeniu niższym niż 0,1n wykazuje istotnie minimum przy potencjale naboju zerowego powierzchni (rys. 139). Cały przebieg tej skomplikowanej krzywej doświadczalnej wykazuje również zgodność z teorią warstwy podwójnej [5]. „Metoda pojemnościowa" oznaczania potencjału naboju zerowego ma zastosowanie nie tylko w przypadku rtęci, lecz i w przypadku metali stałych.

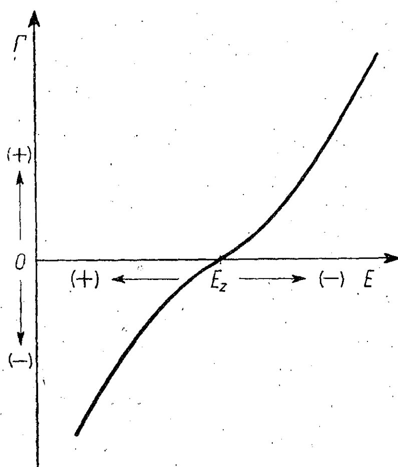
W ostatnich czasach oznaczono, posługując się tą metodą, potencjały zerowe szeregu metali stałych, jak ołów, cynk, kadm i in. [6].

Potencjał naboju zerowego a rodzaj metalu. Potencjał naboju zerowego powierzchni elektrody jest ważną stałą elektrochemiczną; wartość tej stałej jest potrzebna do zrozumienia procesów elektrochemicznych i różnych zjawisk fizykochemicznych zachodzących na elektrodach. Znając wielkość potencjału naboju zerowego można na podstawie krzywych ładowania i innych podobnych metod określić nabój elektrody, od którego zależy szybkość procesów elektrochemicznych. W przypadku warto-

ści potencjału zbliżonych do potencjału naboju zerowego szereg własności powierzchni elektrody, zależnych od naboju, osiąga wartość graniczną. W przypadku małego naboju powierzchni, jak już podano, zachodzi znaczna adrospcja związków powierzchniowo-czynnych, występuje duże napięcie powierzchniowe, wysoka twardość, mała zwilżalność elektrod roztworami elektrolitów, mała szybkość ruchów elektrokinetycznych itd.



139. Krzywa zależności pojemności elektrody rtęciowej od potencjału w rozcieńczonym roztworze chlorku potasowego.



140. Zależność adsorpcji elektrostatycznej Γ jonów od potencjału elektrody.

Oprócz wspomnianych wyżej dwóch metod oznaczania potencjału naboju zerowego istnieje szereg innych.

Metoda adsorpcyjna polega na bezpośrednim oznaczeniu naboju powierzchni na podstawie liczby kationów lub anionów tworzących okładkę jonową warstwy podwójnej przy zmianie potencjału elektrody. Metoda ta opiera się na oznaczeniu liczby jonów, nie ulegających specyficznej adsorpcji, ubywających z roztworu i pojawiających się na elektrodzie podczas zmiany potencjału o określoną wartość [7]. Kationy wchodzą w skład warstwy podwójnej tylko podczas wzrostu ujemnego naboju powierzchni, a aniony — dodatniego. Z krzywych zależności adsorpcji jonów od potencjału (rys. 140) można wyznaczyć potencjał naboju zerowego, przy którym nie ulegają adsorpcji ani kationy, ani aniony. Na tej zasadzie oparto metody pomiaru potencjałów naboju zerowego platyny, sodu, złota i innych metali w różnych roztworach. W celu ułatwienia pomiarów adsorpcję prowadzi się na elektrodach o dużej powierzchni rzeczywistej, np. na elektrodach z pokrytej czernią platyny.

Oryginalną metodę opracowali Rebinder i Wenstrem [8]. Metoda ta nosi nazwę *metody twardości i płynności*. Zgodnie z poglądami Rebindera podczas działania mechanicznego na metal powstają w nim mikroszczeliny. Jeżeli metal znajduje się wtedy w roztworze, to na wewnętrznej powierzchni mikroszczeliny metalu powstaje podwójna warstwa elektryczna. Mechaniczne własności metalu (twardość, granica płynięcia) zależą od stanu powierzchni mikroszczeliny, a zwłaszcza od naboju warstwy podwójnej na tej szczelinie. Maksymalna twardość odpowiada nie naładowanej powierzchni metalu. W ten sposób oznaczono potencjały naboju zerowego grafitu, talu i innych elektrod.

Punkty zerowe metali stałych oznaczono po raz pierwszy metodą kąta granicznego pęcherzyka gazu [9].

Według tej metody oznacza się potencjał, przy którym wartość kąta granicznego pęcherzyka gazu na zanurzonej w roztworze powierzchni metalu jest największa. Ponieważ najwyższej wartości kąta odpowiada najwyższa wartość napięcia powierzchniowego metalu w roztworze, więc wartości maksimum kąta granicznego odpowiada potencjał naboju zerowego. Za pomocą tej przybliżonej metody oznaczono potencjały naboju zerowego platyny i innych metali.

W tablicy podano znane wartości potencjałów naboju zerowego elektrod w roztworach wodnych, nie zawierających związków powierzchniowo-czynnych. Powierzchnię elektrod uważa się za wolną od tlenków. Pomiary w przypadku platyny wykonano wyjątkowo w atmosferze tlenu.

Potencjały ładunku zerowego E_Z w zależności od rodzaju elektrody wyrażone względem normalnej elektrody wodorowej

Elektroda	E_Z	Elektroda	E_Z
Kadm	— 0,9	Rtęć	— 0,21
Tal	— 0,8	Grafit	— 0,07
Ołów	— 0,69	Antymon	(0,00)
Nasycony amalgamat talu	— 0,65	Srebro	0,05
Cynk	— 0,63	Węgiel aktywny	0,0 — 0,2
Gal	— 0,6	Platyna w atmosferze wodoru	0,11—0,27
Glin	(— 0,5)	Tellur	0,61
Bizmut	(— 0,4)	Platyna w atmosferze tlenu	0,4 — 1,0
Cyna	(— 0,35)		
Nikiel	(— 0,3)		

Z tablicy widać, że różne metale mają różne potencjały naboju zerowego (w obszarze do 2 V). Można zatem wyciągnąć ważny wniosek dla

teorii potencjału elektrodowego: potencjał naboju zerowego zależy od natury metalu.

Potencjał elektrody. Wyżej stwierdzono, że potencjały naboju zerowego metali różnią się między sobą.

Znaczenie tej różnicy potencjałów metali przy naboju zerowym powierzchni wyjaśnił F r u m k i n [10]; wykazał on, że odpowiada ona różnicy tzw. potencjałów styku pomiędzy punktami przy powierzchni metali umieszczonych w próżni (lub w dielektryku) i połączonych ze sobą przewodnikiem. Pogląd ten potwierdził K a r p a c z e w i inni. F r e n k i e l przyjmuje, że wskutek wyjścia gazu elektronowego poza granicę sieci jonowej metalu na powierzchni tego metalu powstają różnice potencjałów, przy czym potencjał metalu jest bardziej dodatni niż próżnia. Oprócz tego istnieje również różnica potencjałów na granicy dwóch metali w związku z rozdziałem elektronów między te metale. Wszystkie te różnice potencjałów ulegają sumowaniu, co prowadzi do powstania różnicy potencjałów styku.

Zgodnie ze współczesną teorią różnica potencjałów między roztworem i metalem ma charakter skomplikowany. Poprzednio wspomniano, że już sama część całkowitej elektrodowej różnicy potencjałów, uwarunkowana powstaniem warstwy podwójnej z wolnych naboi w metalu i jonów w roztworze, może mieć charakter złożony. Oprócz tego, na powierzchni metalu zanurzonego w roztworze, występuje spadek potencjału spowodowany istnieniem momentów dipolowych cząsteczek zaadsorbowanych, zwłaszcza cząsteczek wody. Nawet w najprostszym przypadku, gdy nabój powierzchni jest równy zeru i na powierzchni nie ma jonów lub cząsteczek dipolowych specyficznie zaadsorbowanych — na powierzchni metalu istnieje pewna różnica potencjałów, która jest częścią różnicy potencjałów odpowiadającej potencjałom styku i — jak już podano — uwarunkowana wyjściem gazu elektronowego z sieci jonowej.

Związek potencjałów styku z potencjałami naboju zerowego występuje jasno w procesie utleniania metalu. Jak wiadomo, adsorpcja tlenu na powierzchni metalu, np. platyny, znacznie zmienia różnicę potencjałów styku między tym metalem i dowolnym innym. Analogicznym zmianom ulega potencjał naboju zerowego wskutek adsorpcji tlenu na elektrodzie platynowej (patrz tabl.).

Nie ma dotychczas metody pomiaru ani dokładnego obliczania bezwzględnej wartości poszczególnych potencjałów elektrodowych, ponieważ nie można dokładnie określić, jaka część różnicy potencjału styku, występującej na trzech granicach, przypada na powierzchnię danego metalu. Z danych termodynamicznych nie można teoretycznie obliczyć tej wielkości. Można ją wyznaczyć tylko na podstawie dokładnego wyjaśnie-

nia budowy granicy metalu; dokonywano prób tego typu, lecz dotychczas nie dały one wystarczająco dokładnych wyników.

Należy jednak zauważyć, że dla rozwoju elektrochemii poznanie bezwzględnej wartości elektrodowej różnicy potencjałów nie ma istotnego znaczenia. Ważne jest jedynie poznanie budowy warstwy elektrycznej na powierzchni metalu i poznanie bezwzględnej wartości części różnicy potencjałów, uwarunkowanej obecnością podwójnej warstwy jonowej. Ta część całkowitej różnicy potencjałów jest równa $\varphi_a = E - E_Z$. Do oznaczenia φ_a wystarczy zatem znać potencjał E elektrody, zmierzony w przyjęty sposób względem elektrody porównawczej (np. wodorowej) i potencjał E_Z naboju zerowego tej elektrody, odniesiony do tej samej elektrody porównawczej.

Nadnapięcie wodoru a budowa warstwy podwójnej. Wykażemy na kilku przykładach, jakie znaczenie mogą mieć dane o budowie podwójnej warstwy elektrycznej na powierzchni elektrody, dla zrozumienia kinetyki elektrochemicznej. W rozdziale XIII podano teorię nadnapięcia, wiążącą ilościowo budowę warstwy podwójnej i szybkość wydzielania wodoru. Istotnie w równaniu Frumkina

$$E' + \psi_1 = \frac{2RT}{F} \ln c_{H^+} - \frac{2RT}{F} \ln I + \text{const}. \qquad (13)$$

Występuje tu wielkość ψ_1 będąca spadkiem potencjału w części dyfuzyjnej warstwy podwójnej. Wielkość ta zależy od stężenia c soli obcych (por. str. 656). Dlatego sole obce wpływają na potencjał E' wydzielania wodoru.

Z tego względu podczas rozcieńczania czystych roztworów kwasów nadnapięcie $\omega = E - E'$ przy stałej gęstości prądu pozostaje bez zmian. Według równania Nernsta bowiem

$$E = \frac{RT}{F} \ln c_{H^+} + \text{const},$$

skąd

$$\omega - \psi_1 = \frac{2RT}{F} \ln I - \frac{RT}{F} \ln c_{H^+} + \text{const}. \qquad (14)$$

Według teorii Sterna wielkość ψ_1 zależy od całkowitego stężenia jonów. W danym przypadku w roztworze mamy do czynienia z jednym elektrolitem-kwasem, którego stężenie jest proporcjonalne do stężenia jonów wodorowych.

Wobec tego

$$\psi_1 = \frac{RT}{F} \ln c_{H^+} + \text{const*},$$

* Patrz przyp. red. wydania rosyjskiego na str. 559.

skąd

$$\omega = \frac{2RT}{F} \ln I + \text{const.} \tag{15}$$

W roztworach, w których jest nadmiar soli obcych i całkowite stężenie jonów jest stałe, zgodnie z równaniem Sterna $\psi_1 = \text{const}$, a

$$\omega = \frac{2RT}{F} \ln I - \frac{RT}{F} \ln c_{H^+} + \text{const}, \tag{16}$$

tj. w miarę spadku stężenia jonów wodorowych przy stałej gęstości prądu nadnapięcie rośnie.

W przypadku roztworu alkalicznego, w którym wodór wydzielający się na katodzie powstaje nie z jonów wodorowych, lecz z cząsteczek wody, równanie Frumkina przybiera postać

$$E' - \psi_1 = -\frac{2RT}{F} \ln I + \text{const}, \tag{17}$$

a ponieważ

$$I = \text{const}\, e^{\psi_1 F/2RT} e^{-E'F/2RT},$$

więc powierzchniowe stężenie wody na elektrodzie nie zależy od stężenia zasady i od wielkości potencjału ψ_1. Z równania (17) otrzymamy

$$\omega + \psi_1 = \frac{2RT}{F} \ln I - \frac{RT}{F} \ln c_{OH^-} + \text{const}. \tag{18}$$

Nadnapięcie wodoru powinno zatem przy $I = \text{const}$ rosnąć w miarę rozcieńczania czystych roztworów zasady; zgodnie z teorią Sterna w roztworach tych

$$\psi_1 = \frac{RT}{F} \ln c_{OH^-} + \text{const}$$

i z równania (18)

$$\omega = \frac{2RT}{F} \ln I - \frac{2RT}{F} \ln c_{OH^-} + \text{const}. \tag{19}$$

W obecności nadmiaru soli $\psi_1 = \text{const}$ i z równania (18)

$$\omega = \frac{2RT}{F} \ln I - \frac{RT}{F} \ln c_{OH^-} + \text{const}. \tag{20}$$

Równania Frumkina wykazują dla roztworów kwaśnych i alkalicznych dobrą zgodność z doświadczeniem.

Na przykład szybkość rozkładu amalgamatów metali alkalicznych, o której decyduje nadnapięcie wodoru, zmienia się w zależności od stężenia zasady zgodnie z równaniem (19). Przy specyficznej adsorpcji jonów — jak wykazano na str. 652 — w roztworze przy elektrodzie powstaje różnica potencjałów ΔE_Z. Powinna ona wpływać na stężenie powierzchniowe jonów wodorowych: w przypadku elektrod zanurzonych w roztworach kwaśnych, w takim samym stopniu, jak potencjał ψ_1 na budowę dyfuzyjnej warstwy podwójnej. Doświadczenie wykazuje istotnie, że adsorpcja anionów jodowych, bromowych i chlorowych w roztworach kwaśnych obniża nadnapięcie wodoru w przybliżeniu o tę samą wartość, o którą przesuwa się maksimum krzywej elektrokapilarnej przy dodaniu tych anionów do nieaktywnego roztworu elektrolitu, nie ulegającego specyficznej adsorpcji [11]. Analogiczny wpływ na nadnapięcie i na potencjał naboju zerowego — lecz w stronę przeciwną — przejawiają kationy powierzchniowo-czynne.

Z porównania równań (14) i (18) widać, że jony powierzchniowo-czynne powinny wywierać różny wpływ na nadnapięcie wodoru w roztworach kwaśnych i alkalicznych. Doświadczenie wykazuje dobrą zgodność z tym wnioskiem; kationy powierzchniowo-czynne podwyższają nadnapięcie wodoru w kwasach i obniżają je w zasadach. W związku z tym czteropodstawione jony amonowe zwiększają szybkość rozkładu amalgamatu metali alkalicznych w roztworach zasad. Jony powierzchniowo-czynne działają, oczywiście, tylko przy potencjałach, przy których ulegają one adsorpcji. Jeżeli np. w obecności anionów powierzchniowo-czymnych ustalić potencjał wystarczająco ujemny, aby siły adsorpcji nie mogły przezwyciężyć pola elektrycznego (na krzywych elektrokapilarnych przejawia się to jako nakładanie się krzywych, patrz rys. 137, punkt *B*), to wpływ anionów na nadnapięcie wodoru ustaje.

Zmiana nadnapięcia wodoru przy stałym potencjale może następować nie tylko wskutek zmiany naboju warstwy podwójnej, lecz również i wskutek adsorpcji. Stwierdzono, że adsorpcja tlenu na żelazie, magnezie i innych metalach prowadzi do wzrostu nadnapięcia przy tym samym potencjale i do wzrostu nachylenia krzywej zależności nadnapięcia od logarytmu gęstości prądu.

Wskutek adsorpcji jonów chlorowych i jodowych na żelazie w mocnych kwasach chlorowcowodorowych obserwuje się analogiczny wzrost nadnapięcia wodoru [12]. W tych przypadkach zachodzi niewątpliwie chemisorpcja tlenu i jonów chlorowców, zmieniająca w sposób istotny budowę i własności powierzchni metalu. Jeżeli potencjał, przy którym nie występuje adsorpcja odpowiednich anionów, jest dostatecznie ujemny, nie

tworzą się takie warstewki pasywujące, a gdy już powstaną, to przylegają bardzo szczelnie i nie zawsze dadzą się katodowo zredukować.

Jak już wspomniano (str. 562), liczne powierzchniowo-czynne związki podwyższają nadnapięcie wodoru na metalach. Zachodzi to wskutek powstawania szczelnych błonek ekranujących; przenikanie jonów wodorowych przez te błonki wymaga dodatkowej energii aktywacji.

Wpływ związków powierzchniowo-czynnych na nadnapięcie wodoru jest ograniczony do obszaru potencjałów, w którym mogą one ulegać adsorpcji na danym metalu; jest to obszar w pobliżu potencjału naboju zerowego.

Zwarte błonki adsorpcyjne, jak zobaczymy dalej, mogą zmniejszać szybkość wyładowywania i powstawania nie tylko jonów wodorowych, lecz również i innych jonów.

Wpływ budowy warstwy podwójnej na różne procesy elektrodowe. Należy zauważyć, że teoria wpływu budowy warstwy podwójnej na nadnapięcie, rozwinięta przez Frumkina na przykładzie wydzielania wodoru, stosuje się również i do innych procesów elektrochemicznych. Zgodnie z tą teorią szybkość redukcji katodowej anionów powinna być hamowana spadkiem potencjału ψ_1. Istotnie — jak to podają przypisy na str. 558 i 559 — z ogólnych rozważań kinetyczno-cząsteczkowych wynika, że jeżeli spadek potencjału wynosi ψ_1 (lub jeśli wzrasta jego wartość ujemna), na powierzchni elektrody rośnie stężenie jonów dodatnich; jednocześnie maleje stężenie jonów ujemnych. Szybkość procesu elektrochemicznej redukcji anionów, zgodnie z uogólnionym równaniem Frumkina, jest proporcjonalna do ich stężenia w warstwie podwójnej, a więc maleje wykładniczo w miarę spadku ψ_1

$$I = Fk_1 c_{A^-} e^{F\psi_1/RT} e^{-\alpha F\psi/RT} \tag{21}$$

albo

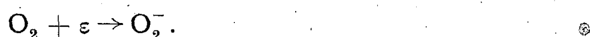
$$I = Fk_1 c_{A^-} e^{F\psi_1/RT} e^{\alpha F\psi_1/RT} e^{-\alpha FE'/RT}. \tag{22}$$

Dowiedziono rzeczywiście [13], że reakcja redukcji katodowej jonu nadsiarczanowego na kroplowej elektrodzie rtęciowej w roztworze rozcieńczonym ulega znacznemu zahamowaniu przy zmianie znaku potencjału ψ_1 z dodatniego na ujemny. Wyraża się to znacznym obniżeniem fali redukcji nadsiarczanu, która odpowiada prądowi granicznemu dyfuzji jonu nadsiarczanowego. Obniżenie to zachodzi w pewnym obszarze ujemnych potencjałów warstwy podwójnej, począwszy od potencjału naboju zerowego. Na przykład przy stężeniu roztworu podstawowego (Na_2SO_4) wynoszącym 10^{-3}n natężenie prądu przy potencjałach bardziej ujemnych od $\varphi_Z = 0$ spada praktycznie do zera, ponieważ ψ_1 przybiera wartość ujemną. Przy dalszym wzroście potencjału ujemnego natężenie prądu

rośnie ponownie, ponieważ — zgodnie z teorią — ψ_1 przestaje praktycznie wzrastać i powiększenie wartości wyrazu równania (22), zawierającego w wykładniku E', prowadzi do powiększenia I.

W miarę wzrostu stężenia roztworu podstawowego do 1n lub przy dodaniu do 10^{-3}n roztworu soli lantanowych opisany spadek natężenia prądu nie następuje, ponieważ dla wszelkich ujemnych naboi powierzchni elektrody ψ_1 jest równe zeru.

Zgodnie ze współczesną teorią nadnapięcia od budowy warstwy podwójnej powinna zależeć również szybkość redukcji elektrochemicznej związków, jeżeli etapem powolnym jest reakcja elektrochemiczna. Na przykład podczas redukcji katodowej tlenu na rtęci powolny jest pierwszy stopień



$$O_2 + \varepsilon \rightarrow O_2^- .$$

Zgodnie z teorią obecność jonów Cl^-, a tym bardziej jonów Br^-, zmniejsza szybkość tego procesu, ponieważ specyficzna adsorpcja tych jonów wywołuje (w roztworach stężonych) bardziej ujemny potencjał na rtęci, co przy tej samej całkowitej różnicy potencjałów E zmniejsza ujemną różnicę potencjałów ψ_1 w części warstwy podwójnej przylegającej do elektrody, bowiem

$$E' = \psi + \psi_1 .$$

Zgodnie z równaniem (21) prowadzi to do powolnego przebiegu reakcji [14].

Fakt, że zaadsorbowane związki po przyłożeniu wystarczająco wysokich potencjałów przestają wpływać na elektrolityczne osadzanie metali, należy wyjaśnić desorpcją. Łoszkariew i inni [14] wykazali, że wydzielanie na katodzie rtęciowej szeregu kationów dwuwartościowych (Cu^{++}, Pb^{++}, Sn^{++}, Cd^{++}, Zn^{++}) jest silnie hamowane w przypadku powstawania na elektrodzie gęstej warstewki adsorpcyjnej różnych związków organicznych. Polaryzacja osiąga rząd wielkości 1 V do chwili przezwyciężenia tego zahamowania; wtedy dopiero reakcja zaczyna zachodzić szybko. Przyczyna tego hamowania procesu wydzielania metali polega na tym, że do przechodzenia jonów przez zaadsorbowaną warstewkę potrzeba znacznej energii aktywacji. Zjawisko to wykorzystano w procesie osadzania elektrolitycznego metali. Szczególnie duże trudności istnieją podczas przechodzenia anionów przez warstwę adsorpcyjną. Na przykład w czasie katodowej redukcji nadsiarczanu reakcja zostaje całkowicie zahamowana już przy niewielkich stężeniach alkoholu oktylowego, przy których wydzielanie metali nie ulega prawie wcale hamowaniu.

Podobnie jak i w przypadku wydzielania wodoru, działanie substancji powierzchniowo-czynnych ustaje zupełnie po przekroczeniu potencjału desorpcji tych związków. Widać to z porównania krzywych polaryzacji z odpowiednimi krzywymi elektrokapilarnymi, a szczególnie z krzywymi pojemności [14]. Takie same zjawiska występują również podczas wydzielania metali na elektrodach stałych, np. na cynie.

Podobne zewnętrzne działanie hamujące, lecz różniące się mechanizmem, wywołują liczne substancje powierzchniowo-czynne na szereg procesów elektrochemicznych zachodzących na elektrodzie rtęciowej (patrz rozdz. XIII). Jak wspomniano w przypisach (przyp. red. wydania rosyjskiego na str. 536), prąd graniczny na rtęciowej elektrodzie kroplowej może wzrosnąć wskutek mieszania roztworu wywołanego przez ruch powierzchni rtęci. Substancja adsorbowana przeszkadza takim ruchom, wskutek czego natężenie prądu podczas adsorpcji maleje. Wykorzystuje się to zjawisko w celu „tłumienia maksimum" przy analizie polarograficznej. Gdy przy dalszej polaryzacji elektrody osiąga się potencjał desorpcji, ruch zaczyna się na nowo i graniczne natężenie prądu szybko rośnie. W polarografii otrzymuje się w ten sposób fałszywą falę polarograficzną.

Literatura

1. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса 1919.
2. С. В. Карпачев, А. Г. Стромберг, *ЖФХ* **18,** 47 (1944).
3. С. В. Карпачев, *ЖФХ* **7,** 754 (1936); **18,** 47 (1944); **22,** 521 (1948).
4. Б. В. Эршлер, *ЖФХ* **22,** 683 (1948).
5. М. А. Ворсина, А. Н. Фрукмин, *ДАН СССР* **24,** 918 (1939); *ЖФХ* **17,** 295 (1943).
6. Т. И. Ворисова, В. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, *ЖФХ* **22,** 925 (1948); Т. И. Ворисова, В. В. Эршлер, *ЖФХ* **24,** 337 (1950).
7. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, *Изв. АН СССР* 773 (1936).
8. П. А. Ребиндер, Е. К. Венстрем, *ЖФХ* **19,** 1 (1945).
9. А. В. Городецкая, В. Н. Кабанов, *ЖФХ* **4,** 529 (1933).
10. А. Н. Фрумкин, Сообщения о научно-технических работах в Республике, вып. 24, Электрические и электрохимические свойства метаппов. Вторая конференция по физико-химическим вопросам, Лен. 1928, стр. 116. М. И. Темкин, *Изв. АН СССР, Отд. хим. наук* 235 (1946).
11. З. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский, Ф. Чистяков, *ЖФХ* **13,** 1105 (1939).
12. З. А. Иофа, Л. А. Медведева, *ДАН СССР* **69,** 213 (1949).
13. Т. А. Крюкова, *ДАН* **65,** 517 (1949).
14. М. Лошкарев, А. Крюкова, *ЖФХ* **23,** 214 (1949); Т. А. Крюкова, *ЖФХ* **24,** 440 (1950).

Tablica potencjałów normalnych*

U k ł a d	E^0
Roztwory kwaśne	
$N_3^- = \frac{3}{2} N_2 + \varepsilon$	— 3,2*
$Li = Li^+ + \varepsilon$	— 3,01*
$Rb = Rb^+ + \varepsilon$	— 2,98*
$Cs = Cs^+ + \varepsilon$	— 2,92*
$K = K^+ + \varepsilon$	— 2,92*
$Ba = Ba^{++} + 2\varepsilon$	— 2,92*
$Sr = Sr^{++} + 2\varepsilon$	— 2,89
$Ca = Ca^{++} + 2\varepsilon$	— 2,84*
$Na = Na^+ + \varepsilon$	— 2,713*
$La = La^{+++} + 3\varepsilon$	— 2,4*
$Mg = Mg^{++} + 2\varepsilon$	— 2,38*
$H^- = \frac{1}{2} H_2 + \varepsilon$	— 2,23
$Th = Th^{++++} + 4\varepsilon$	— 2,1*
$2H_2O + Th = ThO_2 + 4H^+ + 4\varepsilon$	— 1,80
$Ti = Ti^{++} + 2\varepsilon$	— 1,75
$Be = Be^{++} + 2\varepsilon$	— 1,70
$H_2O + Hf = HfO^{++} + 2H^+ + 4\varepsilon$	— 1,7*
$Al = Al^{+++} + 3\varepsilon$	— 1,66*
$Zr + H_2O = ZrO^{++} + 2H^+ + 4\varepsilon$	— 1,5*
$V = V^{++} + 2\varepsilon$	— 1,5*
$2H_2O + Zr = ZrO_2 + 4H^+ + 4\varepsilon$	— 1,43
$Mn = Mn^{++} + 2\varepsilon$	— 1,05
$2H_2O + Ti = TiO_2$ (bezpost.) $+ 4H^+ + 4\varepsilon$	— 0,95
$Te^{--} = Te + 2\varepsilon$	— 0,92*
$2H_2O + Si = SiO_2 + 4H^+ + 4\varepsilon$	— 0,84
$2H_2O + U = UO_2^{++} + 4H^+ + 6\varepsilon$	— 0,82
$Se^{--} = Se + 2\varepsilon$	— 0,78*
$J^- + Tl = TlJ + \varepsilon$	— 0,765
$Zn = Zn^{++} + 2\varepsilon$	— 0,763*
$2Cl^- + Cr = CrCl_2^+ + 3\varepsilon$	— 0,74
$3H_2O + B = H_3BO_3 + 3H^+ + 3\varepsilon$	— 0,73
$5H_2O + 2Ta = Ta_2O_5 + 10H^+ + 10\varepsilon$	— 0,71
$Cr = Cr^{+++} + 3\varepsilon$	— 0,71
$H_2Te_{aq} = Te + 2H^+ + 2\varepsilon$	— 0,69
$Br^- + Tl = TlBr + \varepsilon$	— 0,658
$5H_2O + 2Nb = Nb_2O_5 + 10H^+ + 10\varepsilon$	— 0,62
$H_2O + H_3PO_2 = H_3PO_3 + 2H^+ + 2\varepsilon$	— 0,59
$Cl^- + Tl = TlCl + \varepsilon$	— 0,557

* Tablice potencjałów normalnych oraz współczynniki aktywności zaczerpnięto z książki Latimera. Potencjały układów oznaczone gwiazdką zostały poprawione na podstawie danych z artykułu J. Bockrisa i in. [Latimer, The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, N. Y. 1938].

U k ł a d	E^0
$AsH_3 = As + 3H^+ + 3\varepsilon$	— 0,54
$Ga = Ga^{+++} + 3\varepsilon$	— 0,52
$S^{--} = S + 2\varepsilon$	— 0,51*
$H_2C_2O_4aq = 2CO_{2(g)} + 2H^+ + 2\varepsilon$	— 0,49
$3H_2O + P = H_3PO_3 + 3H^+ + 3\varepsilon$	— 0,49
$Fe = Fe^{++} + 2\varepsilon$	— 0,44*
$Eu^{++} = Eu^{+++} + \varepsilon$	— 0,43
$H_2 = 2H^+ \ (10^{-7}m) + 2\varepsilon$	— 0,414
$Cr^{++} = Cr^{+++} + \varepsilon$	— 0,41
$Cd = Cd^{++} + 2\varepsilon$	— 0,402*
$2J^- + Pb = PbJ_2 + 2\varepsilon$	— 0,365
$H_2Seaq = Se + 2H^+ + 2\varepsilon$	— 0,36
$SO_4^{--} + Pb(Hg) = PbSO_4 + 2\varepsilon$	— 0,351*
$In = In^{+++} + 3\varepsilon$	— 0,34*
$Tl = Tl^+ + \varepsilon$	— 0,335*
$2H_2O + P = H_3PO_2 + H^+ + \varepsilon$	— 0,29
$2Br^- + Pb = PbBr_2 + 2\varepsilon$	— 0,280
$Co = Co^{++} + 2\varepsilon$	— 0,27*
$H_2O + \frac{1}{2} C_2N_{2(g)} = HCNO + H^+ + \varepsilon$	— 0,27
$2Cl^- + Pb = PbCl_2 + 2\varepsilon$	— 0,268
$Ni = Ni^{++} + 2\varepsilon$	— 0,23*
$2H_2O + HS_2O_4^- = 2H_2SO_3 + H^+ + 2\varepsilon$	— 0,23
$Mo = Mo^{+++} + 3\varepsilon$	— 0,2*
$V^{++} = V^{+++} + \varepsilon$	— 0,20
$H_2O + H_3PO_3 = H_3PO_4 + 2H^+ + 2\varepsilon$	— 0,20
$J^- + Cu = CuJ + \varepsilon$	— 0,187
$J^- + Ag = AgJ + \varepsilon$	— 0,152*
$HCOOHaq = CO_{2(g)} + 2H^+ + 2\varepsilon$	— 0,14
$Sn = Sn^{++} + 2\varepsilon$	— 0,140*
$H_2O + CH_3CHOaq = CH_3COOHaq + 2H^+ + 2\varepsilon$	— 0,13
$Pb + Pb^{++} + 2\varepsilon$	— 0,126
$2NH_3OH^+ = N_2O + H_2O + 6H^+ + 4\varepsilon$	— 0,05
$2J^- + 2Hg = Hg_2J_2 + 2\varepsilon$	— 0,0405
$4J^- + Hg = HgJ_4^{--} + 2\varepsilon$	— 0,04
$PH_{3(g)} = P + 3H^+ + 3\varepsilon$	— 0,04
$Fe = Fe^{+++} + 3\varepsilon$	— 0,036
$H_2O + HCHOaq = HCOOHaq + 2H^+ + 2\varepsilon$	— 0,01
$D_2 = 2D^+ + 2\varepsilon$	— 0,003*
$2J^- + Cu = CuJ_2^- + \varepsilon$	0,00
$H_2 = 2H^+ + 2\varepsilon$	0,000
$2S_2O_3^{--} + Ag = Ag(S_2O_3)_2^{---} + \varepsilon$	0,01
$H_2O + HCHOaq = HCOOHaq + 2H^+ + 2\varepsilon$	0,01
$Br^- + Cu = CuBr + \varepsilon$	0,033

U k ł a d	E^0
$2Br^- + Cu = CuBr_2^- + \varepsilon$	0,05
$Br^- + Ag = AgBr + \varepsilon$	0,071*
$H_2O + Ti^{+++} = TiO^{++} + 2H^+ + \varepsilon$	~0,1
$Cl^- + Cu = CuCl + \varepsilon$	0,124
$2Br^- + 2Hg = Hg_2Br_2 + 2\varepsilon$	0,140*
$H_2S = S + 2H^+ + 2\varepsilon$	0,141
$4H_2O + Re = ReO_4^- + 8H^+ + 7\varepsilon$	0,15
$Sn^{++} = Sn^{++++} + 2\varepsilon$	0,15
$4Cl^- + Bi = BiCl_4^- + 3\varepsilon$	0,16
$Cu^+ = Cu^{++} + \varepsilon$	0,167
$2S_2O_3^{--} = S_4O_6^{--} + 2\varepsilon$	0,17
$2Cl^- + Cu = CuCl_2^- + \varepsilon$	0,19
$H_2O + H_2SO_3 = SO_4^{--} + 4H^+ + 2\varepsilon$	0,20
$2H_2SO_3 = S_2O_6^{--} + 4H^+ + 2\varepsilon$	0,20
$2H_2O + S_2O_6^{--} = 2SO_4^{--} + 4H^+ + 2\varepsilon$	0,20
$4Br^- + Hg = HgBr_4^{--} + 2\varepsilon$	0,21
$Sb + H_2O = SbO^+ + 2H^+ + 3\varepsilon$	0,212
$Cl^- + Ag = AgCl + \varepsilon$	0,222*
$CH_3OHaq = HCHOaq + 2H^+ + 2\varepsilon$	0,24
$2H_2O + As + HAsO_2aq + 3H^+ + 3\varepsilon$	0,25*
$2Cl^- + 2Hg = Hg_2Cl_2 + 2\varepsilon$	0,268*
$2SO_3^{--} + Ag = Ag(SO_3)_2^{---} + \varepsilon$	0,30
$H_2O + V^{+++} = VO^{++} + 2H^+ + \varepsilon$	0,314
$H_2O + Bi = BiO^+ + 2H^+ + 3\varepsilon$	0,32
$UO_2 = UO_2^{++} + 2\varepsilon$	0,33
$HCN = \frac{1}{2} C_2N_{2(g)} + H^+ + \varepsilon$	0,33
$Cu = Cu^{++} + 2\varepsilon$	0,34*
$Fe(CN)_6^{----} = Fe(CN)_6^{---} + \varepsilon$	0,36
$JO_3^- + Ag = AgJO_3 + \varepsilon$	0,37
$4Cl^- + Hg = HgCl_4^{--} + 2\varepsilon$	0,38
$2JO_3^- + Hg = Hg(JO_3)_{2(s)} + 2\varepsilon$	0,40
$3H_2O + S_2O_3^{--} = 2H_2SO_3 + 2H^+ + 4\varepsilon$	0,40
$2NH_3OH^+ = H_2N_2O_2 + 6H^+ + 4\varepsilon$	0,44
$3H_2O + S = H_2SO_3 + 4H^+ + 4\varepsilon$	0,45
$6H_2O + S_4O_6^{--} = 4H_2SO_3 + 4H^+ + 6\varepsilon$	0,48
$J^- + Au = AuJ + \varepsilon$	0,50
$Cu = Cu^+ + \varepsilon$	0,52*
$2H_2O + Te = TeO_{2(s)} + 4H^+ + 4\varepsilon$	0,529
$2J^- = J_2 + 2\varepsilon$	0,536*
$3J^- = J_3^- + 2\varepsilon$	0,5355
$BrO_3^- + Ag = AgBrO_3 + \varepsilon$	0,55

U k ł a d	E^0
$2H_2O + HAsO_2 = H_3AsO_4 + 2H^+ + 2\varepsilon$	0,559
$2H_2O + Te = TeO_2H^+ + 3H^+ + 4\varepsilon$	0,559
$Te = Te^{4+} + 4\varepsilon$	0,56*
$Po = Po^{+++} + 3\varepsilon$	0,56*
$CuCl = Cu^{++} + Cl^- + \varepsilon$	0,566
$H_2O + CH_{4(g)} = CH_3OH_{aq} + 2H^+ + 2\varepsilon$	0,58
$H_2N_2O_2 = 2NO + 2H^+ + 2\varepsilon$	0,60
$Rh = Rh^{++} + 2\varepsilon$	0,6*
$SO_4^{--} + 2Hg = Hg_2SO_4 + 2\varepsilon$	0,615*
$2Br^- + PtBr_4^{--} = PtBr_6^{--} + 2\varepsilon$	0,63
$4Cl^- + Pd = PdCl_4^{--} + 2\varepsilon$	0,64
$3H_2O + 2SbO^+ = Sb_2O_5 + 6H^+ + 4\varepsilon$	0,64
$SO_4^{--} + 2Ag = Ag_2SO_4 + 2\varepsilon$	0,653
$CuBr = Cu^{++} + Br^- + \varepsilon$	0,657
$3NH_4^+ = NH_3 + 11H^+ + 8\varepsilon$	0,66
$2H_2O + 2SbO^+ = Sb_2O_4 + 4H^+ + 2\varepsilon$	0,68
$3H_2O + S_3O_6^{--} = 3H_2SO_3 + 2\varepsilon$	0,68
$H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2\varepsilon$	0,682
$CuJ_2^- = Cu^{++} + 2J^- + \varepsilon$	0,690
$2Cl^- + PtCl_4^{--} = PtCl_6^{--} + 2\varepsilon$	0,72
$6Cl^- + Ir = IrCl_6^{---} + 3\varepsilon$	0,72
$4Cl^- + Pt = PtCl_4^{--} + 2\varepsilon$	0,73
$Se + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4H^+ + 4\varepsilon$	0,740
$2CNS^- = (CNS)_2 + 2\varepsilon$	0,77
$Fe^{++} = Fe^{+++} + \varepsilon$	0,771
$2Hg = Hg_2^{++} + 2\varepsilon$	0,798*
$Ag = Ag^+ + \varepsilon$	0,799*
$H_2N_2O_2 + 2H_2O = 2HNO_2 + 4H^+ + 4\varepsilon$	0,80
$2H_2O + N_2O_4 = 2NO_3^- + 4H^+ + 2\varepsilon$	0,81
$2H_2O = O_2 + 4H^+ (10^{-7}m) + 4\varepsilon$	0,815
$2Br^- + AuBr_2^- = AuBr_4^- + 2\varepsilon$	0,82
$Pd = Pd^{++} + 2\varepsilon$	0,83
$4H_2O + Os = OsO_{4(s)} + 8H^+ + 8\varepsilon$	0,85
$Hg = Hg^{++} + 2\varepsilon$	0,854
$4Br^- + Au = AuBr_4^- + 3\varepsilon$	0,87
$CuJ = Cu^{++} + J^- + \varepsilon$	0,877
$Hg_2^{++} = 2Hg^{++} + 2\varepsilon$	0,910
$HNO_2 + H_2O = NO_3^- + 3H^+ + 2\varepsilon$	0,94
$2H_2O + NO + NO_3^- + 4H^+ + 3\varepsilon$	0,96
$2Br^- + Au = AuBr_2^- + \varepsilon$	0,96
$NO + H_2O = HNO_2 + H^+ + \varepsilon$	0,99
$H_2O + J^- = HJO + H^+ + 2\varepsilon$	0,99
$2H_2O + Pt = Pt(OH)_2 + 2H^+ + 2\varepsilon$	0,99

U k ł a d	E^0
$Ir = Ir^{+++} + 3\varepsilon$	1,0*
$3H_2O + VO^{++} = V(OH)_4^+ + 2H^+ + \varepsilon$	1,000
$4Cl^- + Au = AuCl_4^- + 3\varepsilon$	1,00
$ClO_3^- + H_2O = 2H^+ + ClO_4^- + 2\varepsilon$	1,00
$4H_2O + TeO_{2(s)} = H_6TeO_{6(s)} + 2H^+ + 2\varepsilon$	1,02
$IrCl_6^{---} = IrCl_6^{--} + \varepsilon$	1,021
$H_2O + S_2O_3^{--} = HS_2O_4^- + H^+ + 2\varepsilon$	1,03
$2H_2O + 2NO = N_2O_4 + 4H^+ + 4\varepsilon$	1,03
$3Br^- = Br_3^- + 2\varepsilon$	1,05
$2Cl^- + \frac{1}{2} J_2 = JCl_2^- + \varepsilon$	1,060
$2Br^- = Br_{2(c)} + 2\varepsilon$	1,066*
$2HNO_2 = N_2O_4 + 2H^+ + 2\varepsilon$	1,07
$3H_2O + J^- = JO_3^- + 6H^+ + 6\varepsilon$	1,035
$2Br^- = Br_{2aq} + 2\varepsilon$	1,087
$H_2O + H_2SeO_3 = SeO_4^{--} + 4H^+ + 2\varepsilon$	1,15
$\frac{1}{2} J_2 + 3H_2O = JO_3^- + 6H^+ + 5\varepsilon$	1,195
$Pt = Pt^{++} + 2\varepsilon$	~ 1,2
$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4\varepsilon$	1,229
$HClO_2 + H_2O = 3H^+ + ClO_3^- + 2\varepsilon$	1,23
$2NH_4^+ = N_2H_5^+ + 3H^+ + 2\varepsilon$	1,24
$Tl^+ = Tl^{+++} + 2\varepsilon$	1,25
$2H_2O + Mn^{++} = MnO_2 + 4H^+ + 2\varepsilon$	1,28
$PdCl_4^{--} + 2Cl^- = PdCl_6^{--} + 2\varepsilon$	1,288
$N_2O + 3H_2O = 2HNO_2 + 4H^+ + 4\varepsilon$	1,29
$Au^+ = Au^{+++} + 2\varepsilon$	~ 1,29
$H_2O + Br^- = HBrO + H^+ + 2\varepsilon$	1,33
$\frac{1}{2} Cl_2 + 4H_2O = 8H^+ + ClO_4^- + 7\varepsilon$	1,34
$H_2O + NH_4^+ = NH_3OH^+ + 2H^+ + 2\varepsilon$	1,35
$Cl^- = \frac{1}{2} Cl_2 + \varepsilon$	1,358*
$TlCl = Tl^{+++} + Cl^- + 2\varepsilon$	1,36
$7H_2O + 2Cr^{+++} = Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6\varepsilon$	1,36
$3H_2O + 2Au = Au_2O_3 + 6H^+ + 6\varepsilon$	1,363
$H_2O + Rh^{+++} = RhO^{++} + 2H^+ + \varepsilon$	1,40
$Au = Au^{+++} + 3\varepsilon$	1,42
$3H_2O + Br^- = BrO_3^- = 6H^+ + 6\varepsilon$	1,44
$\frac{1}{2} J_2 + H_2O = HJO + H^+ + \varepsilon$	1,45
$3H_2O + Cl^- = ClO_3^- + 6H^+ + 6\varepsilon$	1,45

U k ł a d	E^0
$2H_2O + Pb^{++} = PbO_2 + 4H^+ + 2\varepsilon$	1,456
$3H_2O + RhO^{++} = RhO_4^{--} + 6H^+ + 2\varepsilon$	1,46
$N_2H_5^+ + 2H_2O = 2NH_3OH^+ + H^+ + 2\varepsilon$	1,46
$\frac{1}{2} Cl_2 + 3H_2O = 6H^+ + ClO_3^- + 5\varepsilon$	1,47
$H_2O + Cl^- = HClO + H^+ + 2\varepsilon$	1,49
$Mn^{++} = Mn^{+++} + \varepsilon$	1,51
$\frac{1}{2} Br_2 + 3H_2O + BrO_3^- + 6H^+ + 5\varepsilon$	1,52
$4H_2O + Mn^{++} = MnO_4^- + 8H^+ + 5\varepsilon$	1,52
$2H_2O + Cl^- = HClO_2 + 3H^+ + 4\varepsilon$	1,56
$2H_2O + 2BiO^+ = Bi_2O_4 + 4H^+ + 2\varepsilon$	~ 1,59
$\frac{1}{2} Br_2 + H_2O = HBrO + H^+ + \varepsilon$	1,59
$N_2O + H_2O = 2NO + 2H^+ + 2\varepsilon$	1,59
$Ce^{+++} + Ce^{++++} + \varepsilon$	1,61
$\frac{1}{2} Cl_2 + H_2O = H^+ + HClO + \varepsilon$	1,63
$\frac{1}{2} Cl_2 + 2H_2O = 3H^+ + HClO_2 + 3\varepsilon$	1,63
$2H_2O + MnO_2 = MnO_4^- + 4H^+ + 3\varepsilon$	1,67
$Au = Au^+ + \varepsilon$	1,7*
$2H_2O + PbSO_4 = PbO_2 + SO_4^{--} + 4H^+ + 2$	1,685
$Pb^{++} = Pb^{++++} + 2\varepsilon$	1,69
$3H_2O + JO_3^- = H_5JO_6 + H^+ + 2\varepsilon$	~ 1,7
$2H_2O + Ni^{++} = NiO_2 + 4H^+ + 2\varepsilon$	1,75
$2H_2O = H_2O_2 + 2H^+ + 2\varepsilon$	1,77
$N_2 + H_2O = N_2O + 2H^+ + 2\varepsilon$	1,77
$NH_4^+ + N_2 = NH_3 + 3H^+ + 2\varepsilon$	1,82
$Co^{++} = Co^{+++} + \varepsilon$	1,84
$Ag^+ = Ag^{++} + \varepsilon$	1,98
$2SO_4^{--} = S_2O_8^{--} + 2\varepsilon$	2,05
$O_2 + H_2O = O_3 + 2H^+ + 2\varepsilon$	2,07
$H_2O + 2F^- = F_2O + 2H^+ + 4\varepsilon$	2,1
$H_2O = OH + H^+ + \varepsilon$	2,2
$H_2O = O_{(g)} + 2H^+ + 2\varepsilon$	2,42
$2F^- = F_2 + 2\varepsilon$	2,85
$2HF = F_2 + 2H^+ + 2\varepsilon$	3,03
Roztwory zasadowe	
$Li = Li^+ + \varepsilon$	— 3,02
$Cs = Cs^+ + \varepsilon$	— 3,02
$2OH^- + Ca = Ca(OH)_2 + 2\varepsilon$	— 3,02

U k ł a d	E^0
$8H_2O + 2OH^- + Sr = Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O + 2\varepsilon$	— 2,99
$Rb = Rb^+ + \varepsilon$	— 2,99
$8H_2O + 2OH^- + Ba = Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O + 2\varepsilon$	— 2,97
$K = K^+ + \varepsilon$	— 2,922
$3OH^- + La = La(OH)_3 + 3\varepsilon$	— 2,76
$Na + Na^+ + \varepsilon$	— 2,712
$2OH^- + Mg = Mg(OH)_2 + 2\varepsilon$	— 2,67
$4OH^- + Th = ThO_2 + 2H_2O + 4\varepsilon$	— 2,64
$4OH^- + Hf = HfO(OH)_2 + H_2O + 4\varepsilon$	— 2,60
$4OH^- + B = H_2BO_3^- + H_2O + 3\varepsilon$	— 2,5
$4OH^- + Al = H_2AlO_3^- + H_2O + 3\varepsilon$	— 2,35
$4OH^- + Zr = H_2ZrO_3 + H_2O + 4\varepsilon$	— 2,32
$6OH^- + 2Be = Be_2O_3^{--} + 3H_2O + 4\varepsilon$	— 2,28
$2OH^- + P = H_2PO_2^- + \varepsilon$	— 1,82
$5OH^- + P = HPO_3^{--} + 2H_2O + 3\varepsilon$	— 1,71
$6OH^- + Si = SiO_3^{--} + 3H_2O + 4\varepsilon$	— 1,73
$3OH^- + H_2PO_2^- = HPO_3^{--} + 2H_2O + 2\varepsilon$	— 1,65
$2OH^- + Mn = Mn(OH)_2 + 2\varepsilon$	— 1,47
$S^{--} + Zn = ZnS + 2\varepsilon$	— 1,44
$4OH^- + S_2O_4^{--} = 2SO_3^{--} + 2H_2O + 2\varepsilon$	— 1,4
$3OH^- + AsH_3 = As + 3H_2O + 3\varepsilon$	— 1,37
$CO_3^{--} + Mn = MnCO_3 + 2\varepsilon$	— 1,35
$3OH^- + Cr = Cr(OH)_3 + 3\varepsilon$	— 1,3
$4CN^- + Zn = Zn(CN)_4^{--} + 2\varepsilon$	— 1,26
$S^{--} + Cd = CdS + 2\varepsilon$	— 1,23
$4OH^- + Ga = H_2GaO_3^- + H_2O + 3\varepsilon$	— 1,22
$4OH^- + Zn = ZnO_2^{--} + 2H_2O + 2\varepsilon$	— 1,216
$4OH^- + Cr = CrO_2^- + 2H_2O + 3\varepsilon$	— 1,2
$HCHO_{aq} + 3OH^- = HCO_2^-\ aq + 2H_2O + 2\varepsilon$	— 1,14
$S^{--} + Ni = NiS\ (\gamma) + 2\varepsilon$	— 1,07
$CO_3^{--} + Zn = ZnCO_3 + 2\varepsilon$	— 1,07
$3OH^- + HPO_3^{--} = PO_4^{---} + 2H_2O + 2\varepsilon$	— 1,05
$2NH_2OH + 4OH^- = N_2O + 5H_2O + 4\varepsilon$	— 1,05
$S^{--} + 2Tl = Tl_2S + 2\varepsilon$	— 1,04
$4NH_{3aq} + Zn = Zn(NH_3)_4^{++} + 2\varepsilon$	— 1,03
$W + 8OH^- = WO_4^{--} + 4H_2O + 6\varepsilon$	— 1,1*
$S^{--} + Fe = FeS + 2\varepsilon$	— 1,00
$S^{--} + Pb = PbS + 2\varepsilon$	— 0,98
$2OH^- + CN^- = CNO^- + H_2O + 2\varepsilon$	— 0,96
$H_2O + 3OH^- + HSnO_2^- = Sn(OH)_6^{--} + 2\varepsilon$	— 0,96
$S^{--} + 2Cu = Cu_2S + 2\varepsilon$	— 0,95
$HCO_2^- + 3OH^- = CO_3^{--} + 2H_2O + 2\varepsilon$	— 0,95

U k ł a d	E^0
$S^{--} + Co = CoS\,(\alpha) + 2\varepsilon$	— 0,93
$Te^{--} = Te + 2\varepsilon$	— 0,92
$4CN^- + Cd = Cd(CN)_4^{--} + 2\varepsilon$	— 0,90
$2OH^- + SO_3^{--} = SO_4^{--} + H_2O + 2\varepsilon$	— 0,90
$3OH^- + PH_{3(g)} = P + 3H_2O + 3\varepsilon$	— 0,87
$2OH^- + Fe = Fe(OH)_2 + 2\varepsilon$	— 0,877
$S^{--} + Ni = NiS\,(\alpha) + 2\varepsilon$	— 0,86
$4OH^- + N_2O_4 = 2NO_3^- + 2H_2O + 2\varepsilon$	— 0,85
$Co(CN)_6^{----} = Co(CN)_6^{---} + \varepsilon$	— 0,83
$S^{--} + Pt = PtS + 2\varepsilon$	— 0,83
$H_2 + 2OH^- = 2H_2O + 2\varepsilon$	— 0,828
$CN^- + Ni(CN)_3^{--} = Ni(CN)_4^{--} + \varepsilon$	— 0,82
$2OH^- + Cd = Cd(OH)_2 + 2\varepsilon$	— 0,815
$8OH^- + Re = ReO_4^- + 4H_2O + 7\varepsilon$	— 0,81
$CO_3^{--} + Cd = CdCO_3 + 2\varepsilon$	— 0,80
$3OH^- + Sn = HSnO_2^- + H_2O + 2\varepsilon$	— 0,79
$Se^{--} = Se + 2\varepsilon$	— 0,78
$Se^{--} + Cu = CuS + 2\varepsilon$	— 0,76
$CO_3^{--} + Fe = FeCO_3 + 2\varepsilon$	— 0,755
$2OH^- + Co = Co(OH)_2 + 2\varepsilon$	— 0,73
$2NH_2OH + 6OH^- = N_2O_2^{--} + 6H_2O + 4\varepsilon$	— 0,73
$S^{--} + 2Ag = Ag_2S + 2\varepsilon$	— 0,71
$4OH^- + AsO_2^- = AsO_4^{---} + 2H_2O + 2\varepsilon$	— 0,71
$S^{--} + Hg = HgS + 2\varepsilon$	— 0,70
$4OH^- + As = AsO_2^- + 2H_2O + 3\varepsilon$	— 0,68
$4OH^- + Sb = SbO_2^- + 2H_2O + 3\varepsilon$	— 0,67*
$2OH^- + Ni = Ni(OH)_2 + 2\varepsilon$	— 0,66
$CO_3^{--} + Co = CoCO_3 + 2\varepsilon$	— 0,632
$6OH^- + S^{--} = SO_3^{--} + 3H_2O + 6\varepsilon$	— 0,61
$2CN^- + Au = Au(CN)_2^- + \varepsilon$	— 0,60
$4NH_3 + Cd = Cd(NH_3)_4^{++} + 2\varepsilon$	— 0,597
$CH_3OHaq + 2OH^- = HCHOaq + 2H_2O + 2\varepsilon$	— 0,59
$6OH^- + S_2O_3^{--} = 2SO_3^{--} + 3H_2O + 4\varepsilon$	— 0,58
$2OH^- + Pb = PbO\ (kryst.) + H_2O + 2\varepsilon$	— 0,578
$OH^- + Fe(OH)_2 = Fe(OH)_3 + \varepsilon$	— 0,56
$S^{--} + S_3^{--} + S_4^{--} + 2\varepsilon$	— 0,55
$3OH^- + Pb = HPbO_2^- + H_2O + 2\varepsilon$	— 0,54
$S_2^{--} + S^{--} = S_3^{--} + 2\varepsilon$	— 0,52
$2S^{--} = S_2^{--} + 2\varepsilon$	— 0,51
$S^{--} = S + 2\varepsilon$	— 0,508
$CO_3^{--} + Pb = PbCO_3 + 2\varepsilon$	— 0,506

U k ł a d	E^0
$6NH_3aq + Ni = Ni(NH_3)_6^{++} + 2\varepsilon$	— 0,48
$OH^- + HS^- = S + H_2O + 2\varepsilon$	— 0,478
$NO + 2OH^- = NO_2^- + H_2O + \varepsilon$	— 0,46
$3OH^- + Bi = BiOOH + H_2O + 3\varepsilon$	— 0,46
$CO_3^{--} + Ni = NiCO_3 + 2\varepsilon$	— 0,45
$6NH_3aq + Co = Co(NH_3)_6^{++} + 2\varepsilon$	— 0,422
$OH^- + Mn(OH)_2 = Mn(OH)_3 + \varepsilon$	— 0,40
$4CN^- + Hg = Hg(CN)_4^{--} + 2\varepsilon$	— 0,37
$2OH^- + 2Cu = Cu_2O + H_2O + 2\varepsilon$	— 0,361
$6OH^- + Se = SeO_3^{--} + 3H_2O + 4\varepsilon$	— 0,35
$OH^- + Tl = Tl(OH) + \varepsilon$	— 0,3445
$2CN^- + Ag = Ag(CN)_2^- + \varepsilon$	— 0,29
$CH_{4(g)} + 2OH^- = CH_3OHaq + H_2O + 2\varepsilon$	— 0,25
$2OH^- + Cu = Cu(OH)_2 + 2\varepsilon$	— 0,224
$N_2O_2^{--} + 4OH^- = 2NO_2^- + 2H_2O + 4\varepsilon$	— 0,18
$5OH^- + Cr(OH)_3 = CrO_4^{--} + 4H_2O + 3\varepsilon$	— 0,12
$2NH_3 + Cu = Cu(NH_3)_2^+ + \varepsilon$	— 0,11
$H_2O + 2OH^- + Cu_2O = 2Cu(OH)_2 + 2\varepsilon$	— 0,09
$OH^- + HO_2^- = O_2 + H_2O + 2\varepsilon$	— 0,076
$4NH_3 + Cu = Cu(NH_3)_4^{++} + 2\varepsilon$	— 0,05
$2OH^- + Tl(OH) = Tl(OH)_3 + 2\varepsilon$	— 0,05
$CN^- + Ag = AgCN + \varepsilon$	— 0,04
$6OH^- + Te = TeO_3^{--} + 2H_2O + 4\varepsilon$	— 0,02
$2NH_3 + Cu(NH_3)_2^+ = Cu(NH_3)_4^{++} + \varepsilon$	0,0
$2OH^- + NO_2^- = NO_3^- + H_2O + 2\varepsilon$	0,01
$2OH^- + SeO_3^{--} = SeO_4^{--} + H_2O + 2\varepsilon$	0,03
$CO_3^{--} + Cu = CuCO_3 + 2\varepsilon$	0,053
$CNS^- + Ag = AgCNS + \varepsilon$	0,09
$Hg + 2OH^- = HgO$ (kryst.) $+ H_2O + 2$	0,098*
$2OH^- + Pd = Pd(OH)_2 + 2\varepsilon$	0,1
$2OH^- + 2NH_4OH = N_2H_4 + 4H_2O + 2\varepsilon$	0,1
$6OH^- + 2Ir = Ir_2O_3 + 3H_2O + 6\varepsilon$	0,1
$Co(NH_3)_6^{++} = Co(NH_3)_6^{+++} + \varepsilon$	0,1
$N_2O_2^{--} = 2NO + 2\varepsilon$	0,10
$2OH^- + 2Hg = Hg_2O + H_2O + 2\varepsilon$	0,123
$N_2O + 6OH^- = 2NO_2^- + 3H_2O + 4\varepsilon$	0,15
$2OH^- + Pt = Pt(OH)_2 + 2\varepsilon$	0,16
$2OH^- + ClO_3^- = ClO_4^- + H_2O + 2\varepsilon$	0,17
$OH^- + Co(OH)_2 = Co(OH)_3 + \varepsilon$	0,2
$6OH^- + J^- = JO_3^- + 3H_2O + 6\varepsilon$	0,26
$CO_3^{--} + 2Hg = Hg_2CO_3 + 2\varepsilon$	0,32
$2OH^- + 2Ag = Ag_2O + H_2O + 2\varepsilon$	0,344

U k ł a d	E^0
$2OH^- + ClO_2^- = ClO_3^- + H_2O + 2\varepsilon$	0,35
$2NH_3aq + Ag = Ag(NH_3)_2^+ + \varepsilon$	0,373
$4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4\varepsilon$	0,401
$NH_4OH + 2OH^- = NH_2OH + 2H_2O + 2\varepsilon$	0,42
$CrO_4^{--} + 2Ag = Ag_2CrO_4 + 2\varepsilon$	0,446
$CO_3^{--} + 2Ag = Ag_2CO_3 + 2\varepsilon$	0,47
$2OH^- + Ni(OH)_2 = NiO_2 + 2H_2O + 2\varepsilon$	0,49
$2OH^- + J^- = JO^- + H_2O + 2\varepsilon$	0,49
$MnO_4^{--} = MnO_4^- + \varepsilon$	0,54
$4OH^- + JO^- = JO_3^- + 2H_2O + 4\varepsilon$	0,56
$4OH^- + MnO_2 = MnO_4^- + 2H_2O + 3\varepsilon$	0,57
$2OH^- + Ag_2O = 2AgO + H_2O + 2\varepsilon$	0,57
$4OH^- + MnO_2 = MnO_4^{--} + 2H_2O + 2\varepsilon$	0,58
$2OH^- + ClO^- = ClO_2^- + H_2O + 2\varepsilon$	0,59
$6OH^- + Br^- = BrO_3^- + 3H_2O + 6\varepsilon$	0,61
$6OH^- + Cl^- = ClO_3^- + 3H_2O + 6\varepsilon$	0,62
$2CNS^- + Au(CNS)_2^- = Au(CNS)_4^- + 2\varepsilon$	0,645
$2CNS^- + Au = Au(CNS)_2^- + \varepsilon$	0,69
$3OH^- + JO_3^- = H_3JO_6^{--} + 2\varepsilon$	~ 0,70
$N_2H_4 + 2OH^- = 2NH_2OH + 2\varepsilon$	0,74
$2OH^- + 2AgO = Ag_2O_3 + H_2O + 2\varepsilon$	0,74
$4OH^- + Cl^- = ClO_2^- + 2H_2O + 4\varepsilon$	0,76
$N_2O + 2OH^- = 2NO + H_2O + 2\varepsilon$	0,76
$2OH^- + Br^- = BrO^- + H_2O + 2\varepsilon$	0,76
$3OH^- = HO_2^- + H_2O + 2\varepsilon$	0,87
$2NO_2^- = N_2O_4 + 2\varepsilon$	0,88
$2OH^- + Cl^- = ClO^- + H_2O + 2\varepsilon$	0,94
$ClO_2^- = ClO_2 + \varepsilon$	1,15
$O_2 + 2OH^- = O_3 + H_2O + 2\varepsilon$	1,24
$OH^- = OH + \varepsilon$	1,4

Współczynniki aktywności $\gamma_{\pm}$ mocnych elektrolitów*

m	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
HCl	0,966	0,952	0,928	0,904	0,875	0,830	0,796	0,767	0,758	0,809	1,01	1,32	1,76
HBr	0,966	—	0,929	0,906	0,879	0,838	0,805	0,782	0,790	0,871	1,17	1,67	—
HNO_3	0,965	0,951	0,927	0,902	0,871	0,823	0,785	0,748	0,715	0,720	0,783	0,876	0,982
$HClO_4$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,81	1,04	1,42	2,02
HJO_3	0,96	0,94	0,91	0,86	0,80	0,69	0,58	0,46	0,29	0,19	0,10	0,073	0,060
H_2SO_4	0,830	0,757	0,639	0,544	0,453	0,340	0,265	0,209	0,154	0,130	0,124	0,141	0,171
NaOH	—	—	—	—	—	0,82	—	0,73	0,69	0,68	0,70	0,77	0,89
KOH	—	—	0,92	0,90	0,86	0,82	0,80	—	0,73	0,76	0,89	1,08	1,35
CsOH	—	—	—	0,92	0,88	0,83	0,80	0,76	0,74	0,78	—	—	—
$Ba(OH)_2$	—	0,853	0,773	0,712	0,627	0,526	0,443	0,370	—	—	—	—	—
$AgNO_3$	—	—	0,92	0,90	0,86	0,79	0,72	0,64	0,51	0,40	0,28	—	—
$Al(NO_3)_3$	—	—	—	—	—	—	0,20	0,16	0,14	0,19	0,45	1,0	1,2
$BaCl_2$	0,88	—	0,77	0,72	—	0,56	0,49	0,44	0,39	0,39	0,44 (1,8m)	—	—
$Ba(NO_3)_2$	0,88	0,84	0,77	0,71	0,63	0,52	0,43	0,34	—	—	—	—	—
$Ba(JO_3)_2$	0,83	0,79	0,71	0,64	0,55	—	—	—	—	—	—	—	—

* Przypominamy, że potencjały normalne odpowiadają roztworom, dla których aktywności jonów są równe 1. Aktywność jonu jest równa iloczynowi $m_+\gamma_+$ i $m_-\gamma_-$, gdzie m_+ lub m_- oznacza molarność jonów w roztworze (w gramojonach na 1 kg rozpuszczalnika), a γ_+ lub γ_- — współczynnik aktywności danego jonu. W tablicy podano jednak nie współczynniki aktywności poszczególnych jonów, lecz oznaczone bezpośrednio termodynamiczne średnie aktywności elektrolitów $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m$, gdzie m oznacza molarność roztworu w molach na 1 kg rozpuszczalnika, a $\gamma_{\pm}$ — średni współczynnik aktywności elektrolitu. Dla roztworów 1 molarnych błąd przy stosowaniu stężeń molowych (w molach na 1 l roztworu) jest w większości przypadków mniejszy niż 3%. Przy wzroście stężenia błąd szybko rośnie. W celu przejścia od stężeń molowych c do stężeń molarnych m stosuje się następujące równanie: $m = \frac{c : 1000}{1000\,\rho - g}$, gdzie ρ oznacza gęstość roztworu, a g — masę substancji (w gramach) rozpuszczonej w 1 litrze roztworu (przyp. red. wydania rosyjskiego).

m	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
$CaCl_2$	0,89	0,85	0,785	0,725	0,66	0,57	0,515	0,48	0,52	0,71	—	—	—
$Ca(NO_3)_2$	0,88	0,84	0,77	0,71	0,64	0,54	0,48	0,42	0,38	0,35	0,35	0,37	0,42
$CdCl_2$	0,76	0,68	0,57	0,47	0,38	0,28	0,21	0,15	0,09	0,06	—	—	—
CdJ_2	0,76	0,65	0,49	0,38	0,28	0,17	0,11	0,068	0,038	0,025	0,018	—	—
$CdSO_4$	0,73	0,64	0,50	0,40	0,31	0,21	0,17	0,11	0,067	0,045	0,035	0,035	—
CsF	0,98	0,97	0,96	0,95	0,94	0,91	0,89	0,87	0,85	0,87	—	—	—
CsCl	—	—	0,92	0,90	0,86	0,79	0,75	0,69	0,60	0,54	0,49	0,48	0,47
CsBr	—	—	0,93	0,90	0,86	0,79	0,75	0,69	0,60	0,53	0,48	0,46	0,46
CsJ	—	—	—	—	—	—	0,75	0,69	0,60	0,53	0,47	0,43	—
$CsNO_3$	—	—	—	—	—	—	0,73	0,65	0,52	0,42	—	—	—
CsAc	—	—	—	—	—	—	0,79	0,77	0,76	0,80	0,95	1,15	—
$CuCl_2$	0,89	0,85	0,78	0,72	0,66	0,58	0,52	0,47	0,42	0,43	0,51	0,59	—
$CuSO_4$	0,74	—	0,53	0,41	0,31	0,21	0,16	0,11	0,068	0,047	—	—	—
$FeCl_2$	0,89	0,86	0,80	0,75	0,70	0,62	0,58	0,55	0,59	0,67	—	—	—
$In_2(SO_4)_3$	—	—	—	0,142	0,092	0,054	0,035	0,022	—	—	—	—	—
KF	—	0,96	0,95	0,93	0,92	0,88	0,85	0,81	0,74	0,71	0,70	—	—
KCl	0,965	0,952	0,927	0,901	—	0,815	0,769	0,719	0,651	0,606	0,576	0,571	0,579
KBr	0,965	0,952	0,927	0,903	0,872	0,822	0,777	0,728	0,665	0,625	0,602	0,603	0,622
KJ	0,965	0,951	0,927	0,905	0,88	0,84	0,80	0,76	0,71	0,68	0,69	0,72	0,75
$K_4Fe(CN)_6$	—	—	—	—	—	0,19	0,14	0,11	0,067	—	—	—	—
$KClO_3$	0,967	0,955	0,932	0,907	0,875	0,813	0,755	—	—	—	—	—	—
K_2CO_3	0,89	0,86	0,81	0,74	0,68	0,58	0,50	0,43	0,36	0,33	0,33	0,39	0,49
$KClO_4$	0,965	0,951	0,924	0,895	0,857	0,788	—	—	—	—	—	—	—
K_2SO_4	0,89	—	0,78	0,71	0,64	0,52	0,43	0,36	—	—	—	—	—
$LaCl_3$	—	—	—	—	—	0,38	0,32	0,28	0,27	0,36	—	—	—
$La(NO_3)_3$	—	—	—	0,57	0,49	0,39	0,33	0,27	—	—	—	—	—
LiCl	0,963	0,948	0,921	0,89	0,86	0,82	0,78	0,75	0,73	0,76	0,91	1,18	1,46
LiBr	0,966	0,954	0,932	0,909	0,882	9,842	0,810	0,784	0,783	0,848	1,06	1,35	—
LiJ	—	—	—	—	—	—	0,81	0,80	0,81	0,89	1,19	1,70	—
$LiNO_3$	0,966	0,953	0,930	0,904	0,878	0,834	0,798	0,765	0,743	0,76	0,84	0,97	—

$LiClO_3$	0,967	0,955	0,933	0,911	0,884	0,842	0,810	0,782	0,77	0,81	—	—	—
$LiClO_4$	9,967	0,956	0,935	0,915	0,890	0,853	0,825	0,805	0,82	0,91	—	—	—
$MgCl_2$	—	—	—	—	—	—	0,56	0,53	0,52	0,62	1,05	2,1	—
$Mg(NO_3)_2$	0,88	0,84	0,77	0,71	0,64	0,55	0,51	0,46	0,44	0,50	0,69	0,93	—
$MgSO_4$	—	—	—	0,40	0,32	0,22	0,18	0,13	0,088	0,064	0,055	0,064	—
$MnSO_4$	—	—	—	—	—	—	0,25	0,17	0,11	0,073	0,058	0,062	0,079
$NiSO_4$	—	—	—	—	—	—	0,18	0,13	0,075	0,051	0,041	—	—
NH_4Cl	0,961	0,944	0,911	0,88	0,84	0,79	0,74	0,69	0,62	0,57	—	—	—
NH_4Br	0,964	0,949	0,901	0,87	0,83	0,78	0,73	0,68	0,62	0,57	—	—	—
NH_4J	0,962	0,946	0,917	0,89	0,86	0,80	0,76	0,71	0,65	0,60	—	—	—
NH_4NO_3	0,959	0,942	0,912	0,88	0,84	0,78	0,73	0,66	0,56	0,47	—	—	—
$(NH_4)_2SO_4$	0,874	0,821	0,726	0,67	0,59	0,48	0,40	0,32	0,22	0,16	—	—	—
NaF	—	—	0,93	0,90	0,87	0,81	0,75	0,69	0,62	—	—	—	—
NaCl	0,966	0,953	0,929	0,904	0,875	0,823	0,780	0,730	0,68	0,66	0,67	0,71	0,78
NaBr	0,966	0,955	0,934	0,914	0,887	0,844	0,800	0,740	0,695	0,686	0,734	0,826	0,934
NaJ	0,97	0,96	0,94	0,91	0,89	0,86	0,83	0,81	0,78	0,80	0,95	—	—
$NaNO_3$	0,966	0,953	0,93	0,90	0,87	0,82	0,77	0,70	0,62	0,55	0,48	0,44	0,41
Na_2SO_4	0,887	0,847	0,778	0,714	0,641	0,53	0,45	0,36	0,27	0,20	—	—	—
$NaClO_4$	0 97	0,95	0,93	0,90	0,87	0,82	0,77	0,72	0,64	0,58	—	—	—
$PbCl_2$	0,86	0,80	0,70	0,61	0,50	—	—	—	—	—	—	—	—
$Pb(NO_3)_2$	0,88	0,84	0,76	0,69	0,60	0,46	0,37	0,27	0,17	0,11	—	—	—
RbCl	—	—	0,93	0,90	—	—	0,76	0,71	0,63	0,58	0,54	0,54	0,54
RbBr	—	—	—	—	—	—	0,76	0,70	0,63	0,58	0,53	0,52	0,51
RbJ	—	—	—	—	—	—	0,76	0,70	0,63	0,57	0,53	0,52	0,51
$RbNO_3$	—	—	—	—	—	—	0,73	0,65	0,53	0,43	0,32	0,25	0,21
RbAc	—	—	—	—	—	—	0,73	0,65	0,52	0,42	—	—	—
TlCl	0,96	0,95	0,93	0,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$TlNO_3$	—	—	—	—	—	0,77	0,70	0,60	—	—	—	—	—
$TlClO_4$	—	—	—	—	—	0,79	0,73	0,65	0,53	—	—	—	—
TlAc	—	—	—	—	—	0,80	0,74	0,68	0,59	0,51	0,44	0,40	0,38
$ZnCl_2$	0,88	0,84	0,77	0,71	0,64	0,56	0,50	0,45	0,38	0,33	—	—	—
$ZnSO_4$	0,70	0,61	0,48	0,39	—	—	0,15	0,11	0,065	0,045	0,036	0,04	—

SKOROWIDZ

Państwowe
Wydawnictwo Naukowe

Redaktor: Jerzy Malinowski
Redaktor techn. Zofia Mazur

Wydanie pierwsze. Nakład 5000 + 184egz. Ark. wyd. 48, Ark. druk. 43,25. Papier ilustr. kl. V, 70 g, 70 × 100 cm
Oddano do składu 7. 7. 55 r.
Podpisano do druku 2.7.56 r.
Druk ukończono w lipcu 56 r.
Zam. 882a/55. Cena zł. 48,50
B-7-51990

Drukarnia im. Rewolucji Październikowej W-wa